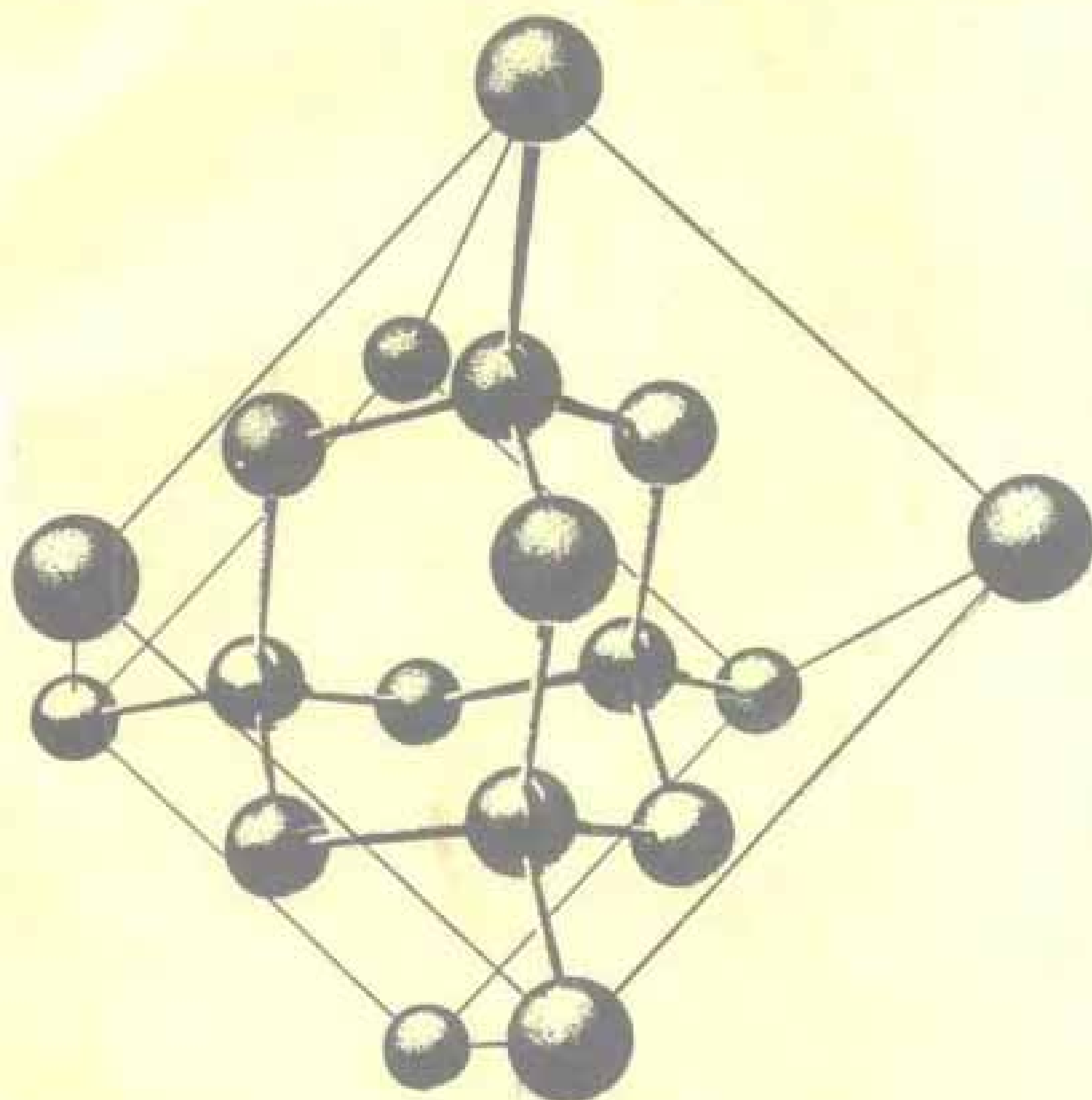
复旦大学出版社

基础物理化学

江逢霖 等译

［美］WALTER J. MOORE 著



基础物理化学

〔美〕WALTER J. MOORE著

江逢霖 范康年 谢 璎 秦金妹 范加范 孔德俊 钟爱莲 译

江逢霖 朱 京 薛志元 校

江逢霖 总校



复旦大学出版社

（沪）新登字202号

Basic Physical Chemistry

Walter J. Moore

PRENTICE-HALL, INC., 1983

复旦大学出版社出版
（上海国权路579号）
新华书店上海发行所发行　复旦大学印刷厂印刷
开本 787×1092　1/16　印张 35.5　字数 882,000
1992年2月第1版　1992年2月第1次印刷
印数 1—3,000
ISBN7-309-00910-X/O·110
定价：9.50元

内 容 提 要

本书主要介绍现代物理化学的基本内容。全书共30章，前19章主要介绍热力
学基础，统计热力学，化学热力学，化学动力学，电化学和胶体化学等内容，后
主要介绍结构化学，液态、固态性质等内容．本书采用宏观、微观内容有机
授的新方法，并穿插许多新的科技进展内容，例题多且实用，可使读者对
理化学概念理解更深．本书适宜作理、工科化学类专业学生的物理化学和结
学课程的教材或参考书，也可作为化学类专业青年教师或研究生的进修读物。

译 序

译本书的主要目的，是向我国学习物理化学的学生和讲授物理化学的教师介绍re教授的这本颇有特色的物理化学教科书《基础物理化学》。就我个人的感受，这本书[illegible]以下三点特色。首先是，如作者在序言中所说，本书尽可能从微观分子水平角度出发，介绍宏观物化中的若干重要物理量概念，做到宏观物化和微观物化的真正和谐统一，有利于学生更好地理解有关概念。其次，叙述深入浅出，例如统计热力学从系综概念出发展开；热力学第二定律从积分因子出发证明熵函数的存在，讨论都相当深入，并在高水平上进行，而叙述却明白易懂。第三，引用实例材料新颖，与现代科学发展水平匹配，例如在动力学部分引用的大气化学、生物化学方面的实例，都很有兴趣，对学生学习有较大启发作用。

本书使用的单位是SI单位，与我国的法定计量单位不完全一致，单位用法也不尽相同。希望读者在阅读本书时注意。

全书共30章，前19章可以作为我国高等学校物理化学课程的参考教材，后11章可以作为我国高等学校结构化学课程的参考教材。

本书中译本的译校者为：第1、2章，秦金妹译，江逢霖校；第3、4、5、6、7章，江逢霖译；第8、9章，钟爱莲译，江逢霖校；第10章，钟爱莲译，朱京校；第11章，孔德俊译，朱京校；第12章，江逢霖译；第13、14、15章，范加范译，江逢霖校；第16、17、19章，秦金妹译，朱京校；第18章，孔德俊译，朱京校；第20、21、22、23、24章，范康年译，江逢霖校；第25、26、27、28、29、30章，谢理译，薛志元校。最后，全书由江逢霖总校定稿。

原英文稿印刷错误较多，译校时都尽量予以更正，除较重大的更正另加译注说明外，一般不作更正说明。

限于译校者水平，译文错漏不妥的地方，恐难避免，欢迎使用本书的教师、学生和有识之士提出宝贵意见。

江逢霖
理论化学教授
复旦大学化学系
一九九〇年十月

序 言

《基础物理化学》是直接为需要了解物理化学基础原理的理科和工科学生而写。这本书的幅度适合典型的一年课程所用。需要的先行课程是化学、物理和包含全部基础微积分的数学。

今天，典型的一年级化学教科书几乎包括了我学生时代物理化学教科书的全部论题。但是，在和二年级学生讨论时，我发现他们中很少有人已正确理解诸如熵、自由能、波函数、Boltzmann 因子等等概念。所以，我在论述这些物理化学基础定量概念时，并不假设学生已从一年级课程中获得过有关这方面的知识。另一方面，我略去了像杂化轨道和价层电子斥力等图形概念的叙述，因为这些概念在一年级教科书中已有很好的描述。

本书在讨论热力学定律前的较早章节中，先介绍了关于分子内部运动和能级的知识。根据我的经验，如果学生了解了在分子水平上发生了什么，他们就能更容易地去理解热力学。学习用分子及其各种属性的术语来思考是物理化学教学中的一个重要目标。

本书中有相当数量已解好的例题。其中多数是很容易的，只是将数据代入公式而已。但是，这一类公式的实际应用将给学生以许多不同物理化学量的一个良好的数值大小概念。让学生得到一个感受各种性质和变化过程数值大小的次序是重要的。当这样一种知觉建立起后，学生就能开始用半定量的方式对越来越复杂的体系进行思考。这些相对简易例题的另一个作用是给学生以正确使用单位于许多不同类别化学数据的练习。课文中还时时插入短提问，使学生停下来，对有关材料进行思考。

好几位同行对本书的写作作出过贡献。Indiana 大学的 Charles Parmenter 教授参与了最初写作计划制订和本书前半部的写作。他的许多重要贡献非片言只字所能表达。Jerry Bell 教授阅读了全部手稿并提出了许多改进注解说明的建议。Sydney 大学的 Robert Hunter 教授、Peter Wright 博士和 G.L.D.Ritchie 博士对个别章节作了仔细阅读。因为从他们的《物理化学习题》(John Wiley & Sons Australasia Pty. Ltd., 1975) 一书中选录了若干有意义的习题，我对 I.M.Ritchie 教授、R.A.Craig 博士和 P.J. Thistlethwaite 博士以及他们的出版者表示感谢。蒙 Cambridge 大学出版社允准，从 Charles Sherrington 的有启示的著作中引用了语句，谨致谢意。

Prentice—Hall 出版公司的化学编辑，Elizabeth Perry 曾多方给予帮助，特别是找了三位有经验的物理化学教师来对最后一稿提出了各种很好的意见。我特别要感谢 Michigan 大学的 Thomas Dunn 教授、麻省理工学院的 Jeff Steinfeld 教授和 Rose—Hulman 学院的 Theodore Sakano 教授的有深刻见解的评述。

我们感谢下列书评作者：Louisiana 州立大学的 Dewey K. Carpenter；Oregon 大学的 Thomas R. Dyke；Pennsylvania 大学的 Donald D.Fits；Pennsylvania 州立大学的 L. Peter Gold；Oregon 大学的 David Harrick；西北大学的 George C. Schatz。

最后，我该感谢我的妻子 Patricia 在完成手稿中所给予的帮助。

来自教师和学生的各种意见均乐于接受和表示谢意，并将在以后各版中予以仔细的考虑和应用。

W.J.Moore

符 号 表

符号	意义	SI 单 位	符号	意义	SI 单 位
a	van der Waals 常数	Nm^4mol^{-2}	d	分子直径	m
a	活度	—	d_{hkl}	面间距	m
a	加速度	ms^{-2}	D	扩散系数	m^2s^{-1}
a_0	Bohr 半径	m	D_e	光谱解离能	$Jmol^{-1}$
A	振幅	m	D_0	化学解离能 $(D_e-\frac{1}{2}h\nu_0)$	$Jmol^{-1}$
$\mathcal{A}$	面积	m^2	e	自然对数的底	—
A	Helmholtz 自由能	J	e	电荷单位	C
A	指前因子	(varies)	$\mathbf{E}$	电场强度	Vm^{-1}
A	吸收率	—	E	电动势	V
	光密度		E	能量	J
A	电子亲力	J	E_k	动能	J
A	超精细耦合常数	Hz	E_p	势能	J
b	van der Waals 常数	m^3mol^{-1}	E_a	活化能	$Jmol^{-1}$
b	吸收系数	m^2N^{-1} [Pa^{-1}]	f	自由度数	—
b	离子氛厚度	m	f	表面压力	Nm^{-1}
b	光吸收系数	m^{-1}	f	逸度	Nm^{-2}
B	转动常数 $(h^2/8\pi^2I)$	J	f	振子强度	—
$\tilde{B}$	转动常数 $(h/8\pi^2cI)$	cm^{-1} [nonSI]	$\mathbf{F}$	力	N
B	磁通〔感应〕密度	Vsm^{-2}[T]	F	Faraday 常数	$Cmol^{-1}$
$B(T)$	第二维里系数	m^3mol^{-1}	$F(hkl)$	结构因子	—
c	真空中光速	ms^{-1}	g	重力加速度	ms^{-2}
c	浓度(n/V)	$molm^{-3}$	g	电子 g 因子	—
c	组分数	—	g_N	核 g 因子	—
$\bar{c}$	平均速度	ms^{-1}	g_J	能级 J 的统计权重	—
C	电容	CV^{-1}	G	Gibbs 自由能	J
C	粒子数浓度(N/V)	m^{-3}	h	Planck 常数	Js
C	热容	JK^{-1}	h	高度	m
C_V	恒容热容	JK^{-1}	H	焓	J
C_P	恒压热容	JK^{-1}	$\hat{H}$	Hamilton 算子	—
$C(T)$	第三维里系数	m^6mol^{-2}	i	电流密度	Am^{-2}

符号与意义		SI 单 位	符号与意义		SI 单 位
I	离子强度	$molkg^{-1}$	π	系综中体系数	—
I	惯量	kgm^2	p	相数	—
I	核自旋量子数	—	**p**	动量	$kgms^{-1}$
I	电离能	J	$p, \mathscr{P}$	几率	—
I	电流	A	P	压力	Nm^{-2}[Pa]
I_v	光强	Ca	P_c	临界压力	Nm^{-2}
J	转动量子数	—	P_r	对比压力	—
J	自旋 自旋耦合常数	Hz	**P**	极化	Cm^{-2}
k	Boltzmann 常数	JK^{-1}	P_m	摩尔极化	m^3
k_1	一级速率常数	s^{-1}	q	热	J
k_2	二级速率常数	$m^3mol^{-1}s^{-1}$	Q	电荷	C
k'_r	对速率常数	s^{-1}	Q	四极距	Cm^2
K	平衡常数	—	r	距离，半径	m
K_p	分压表示的平衡常数	—	r_k	单位体积反应速率	$molm^{-3}s^{-1}$
K_m	Michaelis 常数	—	R	摩尔气体常数	$JK^{-1}mol^{-1}$
K_a	酸解离常数	—	R_e	平衡核间距	m
K_b	碱解离常数	—	$\mathscr{R}$	Rydberg 常数	m^{-1}
K_w	水解离常数	—	s	方位因子	—
l	长度	m	S	熵	JK^{-1}
l	角量子数	—	S	重迭积分	—
L	Avogadro 常数	mol^{-1}	t	时间	s
L	角动量	kgm^2s^{-1}	t	迁移数	—
m,m	质量	kg	t	摄氏温度	℃
m	重量摩尔浓度	$molkg^{-1}$	T	热力学温度	K
m'	体积摩尔浓度	$molm^{-3}$	T_c	临界温度	K
m_e	电子质量	kg	T_r	对比温度	—
m_p	质子质量	kg	T_1	自旋—晶格弛豫时间	s
m_l	磁量子数	—	T_2	自旋-自旋弛豫时间	s
m_s	电子自旋量子数	—	$\mathscr{T}$	透光度	—
M	摩尔质量	$kgmol^{-1}$	u	速度分量	ms^{-1}
M	磁化强度	Am^{-1}	u	淌度	$m^2s^{-1}V^{-1}$
MI	核自旋量子数	—	U	内能	J
n	物质量	mol	U	势能	J
n	主量子数	—			
N	粒子数	—			

符号与意义		SI 单位	符号与意义		SI 单位
v	反应速率	$mol\,s^{-1}$	W	微观态数	—
$\mathbf{v}$	速度	ms^{-1}	X	摩尔分数	—
v	速度分量	ms^{-1}	x_e	非谐常数	—
v	速率	ms^{-1}	z	压缩因子	—
v	振动量子数	—	z	分子配分函数	—
V	体积	m^3	z	电荷数	—
V_c	临界体积	m^3	Z_{AB}	一分子的碰撞频率	s^{-1}
V_r	对比体积 (V/V_c)	—	Z	核电荷数	—
w	功	J	Z	正则系综配分函数	—
w	速度分量	ms^{-1}	Z_{AB}	单位体积碰撞频率	$s^{-1}m^{-3}$

符号与意义		SI 单位	符号与意义		SI 单位
α	膨胀率	K^{-1}	θ	衍射角	—
α	解离度	—	θ	覆盖度	—
α	传递因子	—	Θ	特征温度	K
α	Madelung 常数	—	κ	力常数	Nm^{-1}
α	极化率	Cm^2V^{-1}	κ	电导率	$\Omega^{-1}m^{-1}$
β	压缩率	$m^2N^{-1}[Pa^{-1}]$	κ	热导率	$JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$
γ	逸度系数	—	λ	波长	m
γ	活度系数	—	λ	平均自由程	m
γ	表面张力	Nm^{-1}	Λ	摩尔电导	$\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$
γ	磁转比	$s^{-1}T^{-1}$	Λ	绕核间轴的角动量	$h/2\pi$
Γ	（吸附）表面过量	$molm^{-2}$	μ	折合质量	kg
δ	化学位移	—	μ	化学势	$Jmol^{-1}$
ϵ	（粒子）能量	J	$\tilde{\mu}$	电化学势	$Jmol^{-1}$
ϵ	摩尔吸收率	m^2mol^{-1}	μ	偶极矩	Cm
	（消光系数）		μ_m	磁偶极矩	$Am^2[JT^{-1}]$
ϵ_0	真空介电常数	$C^2J^{-1}m^{-1}$	μ	磁导率	$kgms^{-2}A^{-2}$
ϵ_r	介电常数	—	μ_0	真空磁导率	$kgms^{-2}A^{-2}$
ϵ_F	Fermi 能级	J	μ_B	Bohr 磁子	$Am^2[JT^{-1}]$
η	热机频率	—	μ_N	核磁子	$Am^2[JT^{-1}]$
η	粘度	$kgs^{-1}m^{-1}$	ν	频率	$s^{-1}[Hz]$
η	电化学极化	V	$\tilde{\nu}$	波数	cm^{-1} [non-SI]
	超电势		ν_J	化学计量式系数	—

符号与意义		SI 单位	符号与意义		SI 单位
ξ	反应程度	mol	ϕ	角变量	—
Π	渗透压	Nm^{-2}[Pa]	Φ	电位	V
ρ	密度	kgm^{-3}	Φ	量子产率	—
σ	屏蔽常数	—	χ	磁化率　极	A^2N^{-2}
σ	表面电荷密度	Cm^{-2}	χ_e	极化率	—
σ	对称数	—	ψ	定态波函数	—
σ_{AB}	（碰撞）横截面	m^2	Ψ	与时间有关的波函数	—
τ	半寿期	s	ω	角频率	$rads^{-1}$

注：矢量用粗写正体字表示，这些矢量的大小用相应普通斜体字表示。例如 **E** 是电场，而 E 是电场的大小值。

目　录

第 6 章 热力学第一定律——能量

第 7 章 热力学第二定律和第三定律——熵

第 8 章 物理平衡和化学平衡

第 9 章 理想溶液和稀溶液

第 10 章 真实气体和真实溶液

第 11 章 相转变和相平衡

第 12 章 统计热力学

第 13 章 化学动力学

第 14 章 催 化 剂

第 15 章 反应速率理论

第 16 章 电化学——溶液中的离子

第 17 章 电化学电池

第 18 章 表面和胶体

第 19 章 电化学速率过程

第 20 章 粒 子 与 波

第 21 章 原子结构与光谱

第 22 章 化 学 键

第 23 章 分子的电性与磁性

第 24 章 磁 共 振

第 25 章 对 称 性

第 26 章 转动和振动光谱——微波，红外和 Raman 谱

第 27 章 电子光谱和光化学

第 28 章 结 晶 学

第 29 章 固 态

第 30 章 液态和分子间力

第1章 量纲和定义

在物理化学的学习中，我们要讨论许多不同的物理量和如何测量它们的值。懂得一个物理量的量纲及其测量时所用单位之间的区别是很重要的。若大家都同意在描述实验结果和计算时使用同样的定义、符号和单位，那末交流就变得非常容易。人们已经规定了一套国际单位制（称为 *Systeme International* 或 SI），虽然它不完美，但已经被大多数科学家所接受。我们将在本书中介绍和应用这一体系。

1.1 物理量与量纲

科学上引入一个新物理量时，首先必须给它起个名字和定义。这个定义必须是可以操作实现的。物理量一般是通过精确阐明测量该物理量所需的操作来定义的。有时，物理量在人类的思想史中有很长的背景，故心理和生理的因素一开始就可能暗示了物理量的概念。例如，很久以来"力"就与人们对肌肉作用力的经验有关，"温度"与对暖和冷的感觉有关。这种起源具有历史上的意义，但对于科学目的来说我们必须有精确的可操作的定义。

一个物理量的测量在于测定该物理量在两个样品间的数值比，其中一个为被测样品，另一个为某种标准样品。例如，一根金属棒的长度可以与标准米尺相比较而加以测量。具体操作为：(1) 将这棒与米尺平行放置；(2) 读出这棒从头到尾按米尺的刻度数。那末可得：

$$\text{棒的长度}=\frac{\text{棒从头到尾的刻度数}}{\text{米尺上的刻度数}}$$

注意，这一比值总是一纯基数。因此，物理测量总是一个点数或计数的过程。

上面所述测量方法的准确度受到下列因素的限制：读米尺刻度的能力、在刻度间内插值的能力、米尺与棒重合匹配好坏及米尺本身的准确度。木制米尺是一种相当粗糙的长度标准。使用测高计可以获得更为精确的结果，测高计为一附有滑动望远镜并有精细刻度的金属标尺。这一器具反过来可用不同国家的国家标准实验室保存的标准铂-铱米尺棒来校正。这些国家标准最初是以保存在巴黎附近的 Sèvres 的国际计量局的国际标准米为标准的。但所有这些金属标准具有的准确度都太低了。光谱线的波长，可在世界上任何地方的实验室内精确地重复出来，提供了一个更好的原始标准。因而1960年重新定义的标准米为与真空中 ^{86}Kr 原子两特定能级间的跃迁相对应的辐射波长的 1650763.73 倍。

另一个物理量的例子是质量。通常，我们将被测物体与一个标准质量例如分析砝码相比较，来测量一个物质的质量。比较用天平进行，天平比较的是重力或重量，因为 $F=mg$，故重力或重量正比于质量。比例因子 g 为重力加速度。分析用砝码的质量是用二级标准校正的，而该二级标准则是由保存在 Sèvres 的标准千克，一块铂来标定的。

科学家对许多不同物理量的测量感兴趣。所有这些量都可通过少数基本量的运算加以

定义。这些基本量的确切选择在一定程度上是任意的。但是，我们可以选择一个最小的基本物理量组，这一物理量组内所有物理量都是量纲独立的。这一条件意味着它们不能通过相互之间的代数组合而得到。因而，每一量纲上独立的物理量只与它本身的原始标准有关。这样，所有原始标准定义了一组基本物理量纲。任何其他物理量的量纲都可用基本量纲组来表示。

表 1.1 总结了所选定的基本物理量、它们的符号和 SI 单位。请注意物理量的符号总是斜体印刷的。在书写材料中这些斜体符号通过划线表示。单位缩写以正体字印刷，如米为 m；千克为 kg。缩写后没有标点符号。

表 1.1 基本物理量和它们的 SI 单位

物理量	符号	SI 单位	缩写
长度	l	米	m
质量	m	千克（公斤）	kg
时间	t	秒	s
电流	I	安［培］	A
热力学温度	T	开［尔文］	K
物质的量	n	摩［尔］	mol
发光强度	I_v	坎［德拉］	cd

1.2 标准的进一步定义

时间 t 的 SI 单位为秒(s)。起初，它被定义为太阳日的 1/86400。由于光谱方法的准确度高于天文观察，故现在秒被重新定义为铯-133 原子(Cs^{133})基态中两超精细能级间的跃迁发出 9192631770 个振动时所对应的辐射持续时间。

热力学温度 T 的 SI 单位为开[尔文]（K）。开［尔文］是水的三相点的热力学温度的 1/273.16，在水的三相点，液态水、水蒸气和冰三相平衡共存。（见图 2.8）

电流 I 的 SI 单位为安[培](A)。两个无限长且可忽略圆截面的平行导体，在真空中放置 1 米远，当通过导体的电流使导体间产生的力正好为 2×10^{-7} 牛顿/米时的电流强度即称为 1 安[培]（A）。

发光强度 Iv 的 SI 单位是坎[德拉](cd)。在 101325 牛顿/平方米的压力下，处于熔触铂凝固温度时的黑体在其垂直方向上，每 1/600000 平方米表面的发光强度定义为 1 坎[德拉]（cd）。

1.3 物质的量

若我们的兴趣仅在于物理学的研究，那末，就不需要称之为物质的数量这么一个基本量了。但当我们开始研究化学变化时，很显然，这一量就是必不可少的了（或至少是迫切需求的）。在漫长的化学发展历史中许多都与化合物间反应的产物定量测定有关。化学变

化又是由以化学反应物质的原子或分子结构为基础的化学计量原理所决定的。

1971年度量衡总务会议（General Conference on Weights and Measures）决定将化学反应中的基本复合单位归入基本物理量组中。故他们定义了一个新物理量，物质的量 n，其SI单位为摩尔（缩写为mol）。1摩尔是一个含有与0.012kg C^{12} 中所含碳原子数同样数目基本客体的体系中的物质量。这些基本客体必须是专门规定的，它可以是原子、分子、离子、电子、中子等或为上述客体的一特定组合的。下面是一些例子：

1. 1摩尔HgCl的质量为0.23604kg；
2. 1摩尔 Hg_2Cl_2 的质量为0.47208kg；
3. 1摩尔Hg的质量为0.20059kg；
4. 1摩尔 $Cu_{0.5}Zn_{0.5}$ 的质量为0.06446kg；
5. 1摩尔 $Fe_{0.91}S$ 的质量为0.03288kg；
6. 1摩尔 e^- 的质量为 5.4860×10^{-7}kg；
7. 含有78.09mol% N_2，20.95mol% O_2，0.93mol%Ar和0.03mol% CO_2 的1摩尔混合物的质量为0.028964kg。

特别注意最后一个例子。它完全正确地规定了1摩尔的空气或1摩尔的反应混合物如 $2Cu+\frac{1}{2}O_2$。

故物质的量为物质基本单元数目的一种量度。若我们想在商店中买些苹果，我们可以买1千克（一定质量），1蒲式耳（bushel）（一定体积）或1打（一定数量）。同样，化学家可以规定化学品的一种计量的质量，一种计量的体积或化学单元的一种计量的数量（数目）。在1摩尔中的基本单元的数目为一实验测得称为Avogadro常数的量 $L=6.022\times10^{23}mol^{-1}$。

摩尔的定义为了与历史上取得一致而作出了让步。摩尔是基于12g碳-12而不是12kg碳-12。因此，“原子量和分子量”在数值上就与以 $gmol^{-1}$ 作单位的单位物质量的质量相等。但是，单位物质量的质量的SI单位是 $kgmol^{-1}$。

由于“原子量”和“分子量”不是它们的重量，而是与一标准质量间的无量纲的质量比例，故这两个术语本身就已经是不规范的。我们将不使用这些术语，而用单位物质量的质量 M 代替。当使用SI单位时，M 的单位将表达为 $kgmol^{-1}$。但元素表和试剂瓶上的数值对应于 $gmol^{-1}$。

1.4 辅助单位

SI单位制推荐的辅助单位限于前述那些基本单位的 10^3 倍的正数幂或负数幂。这些幂有特定的词头：

10^{-15}	飞	f	1	一	一
10^{-12}	皮	p	10^3	千	k
10^{-9}	纳	n	10^6	兆	M
10^{-6}	微	μ或u	10^9	吉	G
10^{-3}	毫	m	10^{12}	太	T

其他常用的词头有：10^{-2}，厘，c；10^{-1}，分，d。这些词头在缩写中都不空格。例如：纳米，nm；微秒，μs；吉秒，Gs。

在使用体积单位中有些混乱情况。立方分米，dm^3 被称为升，L。这样立方厘米，cm^3 就称为毫升，mL。虽然这些体积单位不严格与SI单位的选择一致，但由于人们以升作计量单位买牛奶、酒和汽油，故还将继续广泛应用它。

当单位相除时，商可缩写成幂或分数的形式。故单位为 m/s 或 $m \cdot s^{-1}$。决不可以在缩写中使用连续的两条斜线号。即 mol cm^{-2} s^{-1} 可写为 mol/cm^2s，但决不能写为 mol/cm^2/s。

若一开始学习化学时就接受这些规则，那末它们不久就成为你正确使用国际科学语言的第二天性。

1.5 压　　力

力学量力 F 可用牛顿公式定义

$$F = ma \tag{1.1}$$

其中 a 是加速度。力的量纲为 mlt^{-2}，SI 单位是 kg ms^{-2} 称为牛顿 N。

压力是单位面积上的力。它的量纲为 $mlt^{-2}/l^2 = ml^{-1}t^{-2}$。其 SI 单位相应地为 $Nm^{-2} = kgm^{-1}s^{-2}$。这一单位，每平方米 1 牛顿，被称为帕斯卡，Pa。标准大气压等于 101325Pa。千帕斯卡 kPa 这一单位在实际应用中经常使用；$1kPa = 9.87 \times 10^{-3}atm$。故近似有 1 atm = 100kPa。

转换到帕斯卡的困难是许多热力学数据是以标准大气压作标准态的。例如，我们来考虑一个气体间的平衡，$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$。过去，人们被告知这一反应的平衡常数应写为：

$$K_p = P_{CO_2}/P_{CO}P_{O_2}^{1/2} \tag{1.2}$$

正如我们以后将要证明的（第122页），这一表式中出现的压力实际上是平衡时混合物气体的分压与标准态 $P° = 1atm$ 的比率。故式(1.2)中的 K_p 不具有 $P^{-1/2}$ 的量纲，应为一无量纲的比值。

在我们工作中，我们用同样的标准态，但现在写作 $P° = 101.325kPa$。因此式(1.2)的平衡常数变为：

$$K_p = \frac{P_{CO_2}/P°}{(P_{CO}/P°)(P_{O_2}/P°)^{1/2}} = \frac{P_{CO_2}(P°)^{1/2}}{P_{CO}P_{O_2}^{1/2}} \tag{1.3}$$

因而我们失去了设 $P° = 1atm$，然后除去 1 而获得的简化。但对于注意保持(1) SI 单位的一致性，(2) 平衡常数的正确量纲来说，这一代价并不为高。

1.6 量纲分析

物理量之间的任何公式必须是量纲正确的。具有不同量纲的量是不可能相等。检查任何你所推导或应用的公式在量纲上是否一致是基本的工作。例如，假定你遇到一个公式为 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{2}{3}PV$，其中 v 是速度，V 为体积。每一边的量纲可写出为：$m(lt^{-1})^2 = (ml^{-1}t^{-2})$

(l^2)或$ml^2t^{-2}=ml^2t^{-2}$。这样两边都推得同样的量纲，公式是量纲一致的。但从量纲分析我们不能得到这一公式是否有物理意义或为一有用的关系式的结论，也不知道常数是否正确。

对数和指数项经常出现在物理化学的公式中。没有一个物理量具有这样的量纲，此量纲为基本量纲的对数和指数。所有对数和指数函数的主体必须是无量纲的数，因为只有在这种场合，这些函数才是数学上有定义的。

1.7 公　式

只要我们应用 SI 单位制的基本物理量组，公式中的物理量符号并不含有对单位选择的特殊含义。因而不管选什么单位，公式总是正确的。你将不会看到一个指定有特殊单位的公式。如，公式 $PV=nRT$ 中，P 为压力，V 为体积，n 为物质的量，R 为比例因子。不要说"其中 P 的单位是帕斯卡，V 为立方米，n 为摩尔数。"你可以将 P，V 和 n 的数值以任何单位的形式代入公式。（使用电磁量时情况更复杂，但只要用的仍是 SI 单位制就没问题）当然你必须了解单位是如何变化的，这样你就知道任何推导数值结果的单位。许多学生发现若一边进行数值计算一边进行单位推导就很方便。

前言后给出了本书中使用的按字母顺序排列的各种物理量的符号。几乎所有这些符号都与国际惯例一致。物理量的量纲也给出了。代入基本物理量的 SI 单位，这些物理量的 SI 单位就可很容易地从量纲中获得。

1.8 化学反应

一个化学反应的示意式为 $a\mathrm{A}+b\mathrm{B}=c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$，或更一般地为，

$$\nu_1A_1+\nu_2A_2=\nu_3A_3+\nu_4A_4 \tag{1.4}$$

大写字母 A,B,C,D 或 A_j 代表了反应物或产物。a,b,c,d 或 ν_j 为反应的化学计量系数或化学计量数。它们是无量纲数。它们不能被称为"摩尔数"。

式(1.4)可重排为

$$0=\nu_3A_3+\nu_4A_4-\nu_1A_1-\nu_2A_2=\sum\nu_jA_j \tag{1.5}$$

当反应以这样的形式写时，必须记住下面这条规则：化学计量数对产物是正的，对反应物是负的。

我们经常需要指明反应进行的程度。可以把注意力集中在反应（1.5）中的某一特定反应物或产物 j 上。设 n_{j0} 为反应开始时物质 j 的量。当反应程度为 ξ 时，j 的量 n_j 为 $n_j=n_{j0}+\nu_j\xi$，故

$$\xi=\frac{n_j-n_{j0}}{\nu_j} \tag{1.6}$$

由于 ν_j 为一无量纲数，故反应程度 ξ 与物质的量 n_j 具有同样的量纲。n_j 和 ξ 的 SI 单位均为 mol。

例 1.1　求当 0.25mol Cl_2 反应掉时，反应 $CH_4+4Cl_2=CCl_4+4HCl$ 的反应程度 ξ 是多少？

$n_j - n_{j0} = -0.25\mathrm{mol}$，$\nu_j = -4$，由式(1.6)得$\xi = -0.25\mathrm{mol}/-4 = 0.0625\mathrm{mol}$．反应程度数值与所选的用于跟踪反应过程的特定反应物或产物无关．故对上述反应，若我们以CCl_4的形式来计算ξ，那我们有$n_j - n_{j0} = 0.0625\mathrm{mol}$，$\nu_j = 1$同样得到$\xi = 0.0625\mathrm{mol}/1 = 0.0625\mathrm{mol}$．

1.9 体　　系

*体系*被定义为有确定边界与其余的部分分开的宇宙的一部分。边界可不必具有任何物理的真实性，只要有一个固定的几何界面就可以了。体系边界外面的世界称为*环境*。

考虑一个封在带活塞圆筒内的一定体积的气体，若体系被定义为只由气体组成，那末圆筒和活塞就是环境的一部分。这体系的边界面就是器壁和气体间的接触面。若我们愿意的话，也可定义另一个体系，它包括气体和装气体的圆筒和活塞。这时所有气体，圆筒和活塞之外的都是环境。所以对被研究的体系下定义要精确是必要的。

*孤立体系*是不以任何方式与环境发生相互作用的体系。环境的变化不可能导致孤立体系中的任何变化．即没有物质也没有能量可能通过孤立体系的边界。完全孤立于宇宙其余部分的体系实际上是不存在的，但作为极限概念它们常用在热力学讨论中。

*封闭体系*是没有物质在体系与环境的边界上转移的体系。封闭体系的质量为恒量。注意，封闭体系仍可以许多其他方式，如通过压缩和膨胀，通过能量转移与环境发生相互作用。封闭体系并非*孤立体系*。

物质和能量都能通过*敞开体系*的边界。一化学反应器，其一端反应物进，而另一端产物出，就是一个敞开体系。

你不能依赖你的普通英语知识去推断用于物理化学中的“孤立”“封闭”和“敞开”的意义．科学论述之不同于文学论述是在于它更强调意义和描述的精确性。对科学术语，同义词通常是不存在的。学会像科学家那样思考和推理的一个重要方面就是发展使用语言的精确性和明晰性。

可对体系进行实验以测量*其性质*。测得的体系性质是物理量，如压力、密度、温度和折射率等的数值。

1.10 平衡态

在时间不作为一个变量时，体系性质的测量和描述得以简化。在物理化学中我们在与时间有关和无关的问题间划了界限。化学反应速率，扩散速率，电解质电导，液体流动——这类现象称为*速率过程*。这里首先关心的是体系性质对时间的依赖关系。然而，在很多其他现象中时间变量是可以排除在外的。

若体系是孤立的并且体系性质不随时间变化，则体系被称作处于*平衡状态*。注意这里要求体系是孤立的。封闭和敞开体系可以处于不随时间变化的状态，但它们不是平衡态。不随时间变化的非平衡态称为*静态*。例如，若一热绝缘的金属棒的一端保持在固定温度T_1，而另一端保持在小于T_1的固定温度T_2，则金属棒会达到一个热量平稳地从一端流向另一端的稳定态。棒上任何一点的温度将维持在T_1和T_2间的一个稳定温度值T上。另一个

例子是流动体系中的化学反应，体系中反应物和产物以稳定的速率进出。只要流速和温度保持恒定，则体系内任何地方的反应混合物组成都将有一个稳定值。

然而，非平衡体系中的变化可能很慢以致于检测不出，故我们不能只靠一段时间内的实验观察来定义平衡条件，例如，贮藏在玻璃球内的甲烷和氧气的混合物可在25℃时放好几年而没有检测到反应，但若有一点催化剂存在，就会发生一个快反应：$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$。同样，可以测得白磷的性质而没有检测到转变为红磷的情况。这种体系被称为处于亚稳平衡态中。详细说明体系的稳定平衡态（完全平衡），需要应用第8章中的化学热力学理论。[一封闭体系能否存在于平衡态？]

1.11 状态函数

物理化学的一个重要成就之一是给出了怎样说明平衡状态并且导出了平衡态时体系不同性质间的关系式。平衡时体系的性质是*状态函数*；即它们与体系到达平衡态前的历史无关。

若我们有两份同样压力和温度下的1kg纯甲醇样品，则它们具有相同的体积V，密度ρ，相同的热导率和电导率等等。1份样品是1980年在德国生产的，而另一份是1976年在加拿大生产的，这一事实对它们性质的一致没有影响，它们的性质只是现在这里的甲醇状态的函数，而与它的历史无关。但不是物质的所有性质都是状态函数。如，一块最近曾放在一磁铁附近的铁片的磁化强度就与刚在1000K中退火的铁片不相同。甚至在它们具有相同的P、T和质量时，这两个体系具有的性质与它们过去的历史有关。

不依赖于体系的质量或物质量的性质称为*强度性质*。例子有P和T。若我们将平衡的体系一分为二，每一部分的P和T都没变。依赖于体系的质量或物质量的性质称为*广度性质*。例子有质量m，物质的量n和体积V。描述任何体系至少需要一个强度性质和一个广度性质。

纯液体甲醇体系的平衡态可通过规定它的质量m，温度T和压力P来定义。若不用质量m，可以说明物质量n。我们只需要不多的这几个变量，这是因为，我们决定了在这个实验中消除其他因素，例如重力场、电场和磁场都被排除掉（或假设它们为常数）。

习　题

1. 0℃时汞的密度为$13.595\times10^3 kgm^{-3}$，若重力加速度是$9.80665 ms^{-2}$求0℃1.000mm高的水银柱产生的以帕斯卡为单位的压力是多少？这一已被废除的压力单位叫做托(torr)。
2. 能量单位电子伏特(eV)是使一基本电荷e的电势增加1伏特所需的能量。计算J/eV。
3. 压力单位巴(bar)是$10^5 N/m^2$。计算1巴等于多少帕斯卡和以巴作单位的标准大气压的压力。
4. 下面的公式那个量纲是正确的？
   (a) $PV=RT$
   (b) $\frac{1}{2}mV^2=kT\ln(P/P^\circ)$
   (c) $nRT\ln C=E$（其中E为能量）
5. 由Einstein关系式$E=mc^2$，计算与电子和质子的静止质量所相应的能量。

6. 1kg 质量在 Quito($g=9.780ms^{-2}$)和在 Minneapolis($g=9.806ms^{-2}$)的重量分别为多少?

7. 对反应 $H_2S+\frac{3}{2}O_2=H_2O+SO_2$，当 1mol O_2 正好反应掉时反应程度ξ是多少? 对反应 $2H_2S+3O_2=2H_2O+2SO_2$，1mol H_2S 反应掉时 ξ 是多少?

第2章 物 质 的 态

这一章介绍物质的态：气体、液体和固体．纯物质通常总可被明确地归属于这些态之一，但并非所有东西都能这样．一叶小草是固体吗？窗玻璃是液体吗？星球是稠密的气体吗？橡皮圈是什么？至少在开始，物理化学家把这类扰人的问题放在一边，而把他们的注意力集中在更易于驾御的物质，如氮气、水和金刚石上。

即使对这种有明确定义的物质的态在我们能讨论其性质前，我们也需要有一定的规则和定义。本章的目的是列出一些基本框架，它将允许我们建立对在实验室、环境和我们本身中发现的化学体系的科学描述．

讨论的很大部分将用在气体上，包括它们的被测定的性质和基于简单分子模型并能解释许多实验事实的理论。作为粗略的一级近似，认为气体分子平均相距很远，故气体的性质仅仅是单个分子性质的加和．然后在更实际的理论中，在模型中引入了分子间的作用力。于是，我们可用对气体测得的数据来获得分子间作用力的信息。

为什么我们要从研究气体开始呢？本书的主要主题之一是体系的化学平衡和平衡性质的理论。这一课题属化学热力学范围。热力学是一门最具一般性的科学．然而，为了说明热力学原理，给出能以简单数学公式处理的应用例子对学生是有帮助的。忽略分子间作用力的气体（理想气体）的行为提供了许多这样的例子．在我们星球表面的普通压力和温度下，理想气体给出的答案与实验值相差仅百分之几。

2.1 状态方程

我们用四个基本物理量 n,V,P 和 T 来描述由单个纯物质所组成的体系的平衡状态．由于它们之间存在关系式

$$F(n,V,P,T)=0 \tag{2.1}$$

故只要给定其中三个变量状态就够了．这里 F 表示变量 n,V,P 和 T 之间的某种关系．在一些例子中 F 可被写成一个明确的数学函数．而在另一些例子中，不同状态中的变量值可以列成表但不能明确地写出函数 F．式(2.1)所表明的含义是对一给定的物质量 n，若我们知道变量 V,P,T 中的两个，那末第三个变量的值也是明确不变的。

像式(2.1)这类公式的特定形式称为*状态方程*，它们代表了状态变量间的关系．它们可通过找出与实验数据 n,P,V,T 相符的经验式得到，经验式中包含了可改变以符合实验数据的常数。另外，从气体、液体和固体的模型，分子结构以及它们之间的作用力可推导出理论公式．气体状态方程的理论进展要比液体的和固体的大得多。

2.2 理想气体状态方程

理想气体被定义为具有下面状态方程的气体：

$$PV = nRT \tag{2.2}$$

其中 R 为通用气体常数。SI 单位中，$R = 8.314 JK^{-1}mol^{-1}$。式(2.2)用 R 这一数值时，压力单位为帕斯卡，体积单位为立方米。由于压力为单位面积上的力，乘上体积，即得力与距离的乘积，故 PV 项具有能量的量纲。这样 SI 单位中，$J = Pam^3$。

例 2.1 273.15K 时 1mol 理想气体在 $1m^3$ 体积中产生的压力是多少？

由式(2.2)可得：

$$P = \frac{(1mol)(8.314 JK^{-1}mol^{-1})(273.15K)}{1m^3}$$

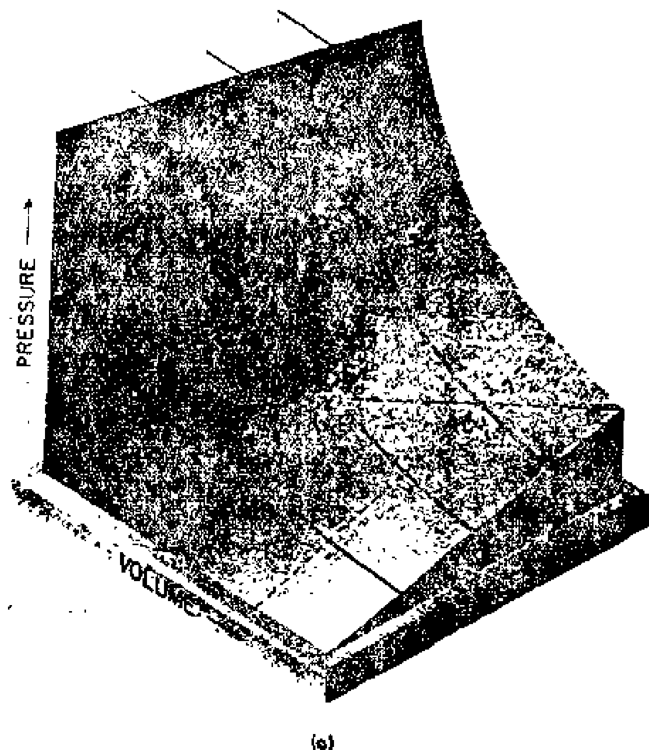
$$= 2271\, Jm^{-3} = 2271\, Pa \left(\frac{J}{m^3} = \frac{Nm}{m^3} = \frac{N}{m^2} = Pa \right)$$

理想气体方程中包括两个基本的气体定律，真实气体在低压时相当好地符合这两个定律。这两个定律是在实验中发现。Robert Boyle 在 1660 年发现一给定量的气体在常温时体积与压力成反比。Joseph Gay—Lussac 在 1802～1808 年证明常压下一定量气体的体积与温度成正比。理想气体被认为是服从这两定律的气体。故对理想气体有，

Boyle 定律：PV = 常数，T 恒定时。

Gay—Lussac 定律：V/T = 常数，P 恒定时。

图 2.1 图解地表示了理想气体的这些性质。T 恒定时，P 随 V 变化的曲线称为体系的等温线。P 恒定时 V 随 T 变化的曲线称为等压线。



(a)

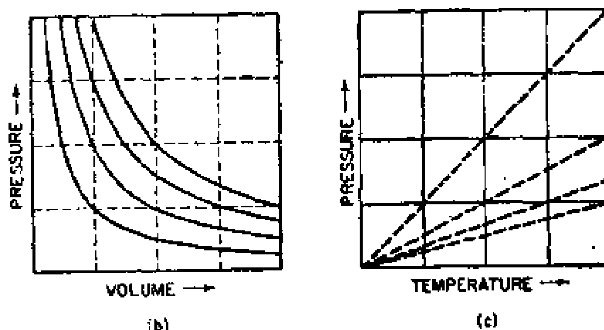


图2.1 (a) 一理想气体的 PVT 表面，实线为等温线，折断线是等压线，虚线为等容线．(b) PVT 表面在 PV 面上的投影，显示了等温线．(c) PVT 表面在 PT 面上的投影显示了等容线

2.3 低压下的气体

真实气体的密度越低，它们实际的 PVT 性质就与理想气体方程所预计的更接近．所有气体在足够低的密度时都符合理想气体方程．

密度 ρ 是质量除以体积：

$$\rho = m/V = nM/V \tag{2.3}$$

其中 M 为每单位物质量的质量．因此，对理想气体，由式(2.2)可得，

$$\rho = MP/RT \tag{2.4}$$

例2.2 若把 N_2 看作理想气体，求在 200K，100kPa 时 N_2 的密度是多少？

由式(2.4)得

$$\rho = m/V = PM/RT$$
$$= \frac{(100\times10^3\text{Pa})(28.0\times10^{-3}\text{kgmol}^{-1})}{(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(200\text{K})} = 1.68\text{kgm}^{-3}$$

若我们将一真实气体的 ρ 对 P 作图，在足够低的压力时，结果将符合式(2.4)．由式(2.4)可知符合线性关系的直线的斜率是 M/RT，若我们知道 M 和 T，则可得到气体常数 R 的实验测定值．对所有理想气体 R 的数值是相同的．因此，一旦我们知道了 R，式(2.4)可被用来测量任何气体的摩尔质量 M．

例2.3 0℃时空气的密度对压力图的直线的极限斜率为 $1.274\times10^{-5}\text{kgm}^{-3}\text{Pa}^{-1}$，空气的摩尔质量是多少？

由式(2.4)得

$$M = RT\rho/P$$
$$= (8.314\text{m}^3\text{PaK}^{-1}\text{mol}^{-1})(273.15\text{K})(1.274\times10^{-5}\text{kgm}^{-3}\text{Pa}^{-1})$$
$$= 28.93\times10^{-3}\text{kgmol}^{-1}$$

用来表达许多气体性质的温度和压力标准条件 (STP) 为 $T^\circ=273.15\text{K}$(0℃) 和 $P^\circ=101.32\text{kPa}$(1atm)，在这条件下，1摩尔理想气体的体积由式(2.2)可得：

$$V_m^\circ = \frac{nRT^\circ}{P^\circ} = \frac{1\times8.3143\times273.15}{101.32\times10^3} = 0.022415\text{m}^3\text{mol}^{-1}$$

将这一理想气体的摩尔体积与表 2.1 所列的真实气体的摩尔体积 V_m° 相比较，我们注意到甚至在 STP 状态时对理想体积的偏差也很容易观察到。

表 2.1　STP 状态(273.15K 和 101.32kPa)下在 $1M^3$ 下气体的摩尔体积

乙炔	0.022085	乙烯	0.022246
氨	0.022094	氦	0.022396
氩	0.022390	氢	0.022432
二氧化碳	0.022263	甲烷	0.022377
氯	0.022063	氮	0.022403
乙烷	0.022172	氧	0.022392

2.4　气体混合物

混合物的组成可用给出它所包含的每一物质的量 n_j 来说明。混合物中所有组成的总量为：

$$n = n_1 + n_2 + \cdots = \sum_j n_j$$

混合物的组成也可很方便地用每一物质的摩尔分数 X 来描述，摩尔分数的定义为：

$$X_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_j}{\sum n_j} \tag{2.5}$$

叙述组成的另一个方法是浓度：

$$c_j = \frac{n_j}{V} \tag{2.6}$$

物理化学中"浓度"这一术语总是代表单位混合物体积中的（某一物质）的量。浓度的 SI 单位是摩尔/立方米，但更常用的是摩尔/立方分米。升(L) 的定义为 $10^{-3}m^3$ 或 $1dm^3$。例子，一个浓度为 $1.63 mol dm^{-3} (mol L^{-1})$ 的溶液经常被称为一个 1.63 摩尔浓度（1.63M）的溶液。

在气体混合物中，我们可定义任何指定气体的分压 P_j 为整个体积都被这一指定气体单独占据而产生的压力。若我们知道混合物中一指定气体的浓度，我们就可由其 PVT 数据或状态方程中求得它的分压。理想气体的混合物我们定义为具有总压等于各分压之和性质的气体：

$$P = P_1 + P_2 + \cdots = \sum P_j \tag{2.7}$$

许多气体混合物遵循这一方程大约就和个别气体遵循理想气体方程的情况一样好。若一气体混合物服从式(2.7)且混合物中各气体的分压服从式(2.2)我们就有一个理想气体混合物。这时，由于 $P_j = (RT/V)n_j$，我们由式(2.5)和(2.2)可得

$$P_j = X_j P \tag{2.8}$$

一理想气体混合物中每一气体的分压等于它的摩尔分数乘上总压。式（2.7）和（2.8）是 Dalton 分压定律的两种说法。

2.5 从分子观点看理想气体

我们能想象中等压力时的气体是一个大体为空荡的空间，在其中分子以很高的速度运动，不断相互碰撞并和容器壁发生碰撞。例如，被看作为一个小硬球的 H_2 分子的体积大约为 $0.11nm^3$，则 1 摩尔 H_2 分子硬球的体积为 $(6.02\times10^{23}mol^{-1})(1.1\times10^{-28}m^3)=6.6\times10^{-5}m^3$。故 STP 状况下，只有 $6.6\times10^{-5}/22.4\times10^{-3}$ 或 0.3%的气体总体积会被硬球体积占据。

气体的压力是由分子与刚性器壁的碰撞而引起的。压力是单位面积上受的力，根据牛顿力学原理，作用于一物体的力等于它动量的变化率。考察图 2.2 中的一个分子，它以速度 u 在 x 的正方向上接近器壁，若此分子的质量为 m，则动量为 mu，动能为 $\frac{1}{2}mu^2$。分子与器壁的碰撞是完全弹性的；即碰撞中没有能量传递给器壁，则分子以同样大小方向相反的速度弹回。碰撞后分子的速度为 $-u$，动量为 $-mu$，而动能仍为 $\frac{1}{2}mu^2$。碰撞中一个分子的动量改变为 $-2mu$。传递给器壁的动量为 $2mu$。

为计算压力，我们求单位时间内所有碰撞传递到单位面积器壁上的动量。由于作为一整体气体是静置在容器中的，故气体分子将在所有方向上任意运动。假定有一半分子在垂直于器壁方向上具有同样的速度 u。那末在单位时间内体积 Au 中的一半分子将撞到器壁上的面积 A 内（另一半将从器壁移开）。若体积 V 内有 N 个分子，则单位时间内面积 A 碰撞数为 $(N/V)Au/2$，每次碰撞传递动量 $2mu$ 故单位时间内传递到面积 A 内的动量为 $(N/V)(Au)(mu)$。这一动量传递速率给出了面积 A 上受力 F 的大小，故压力为

$$P=F/A=Nmu^2/V.$$

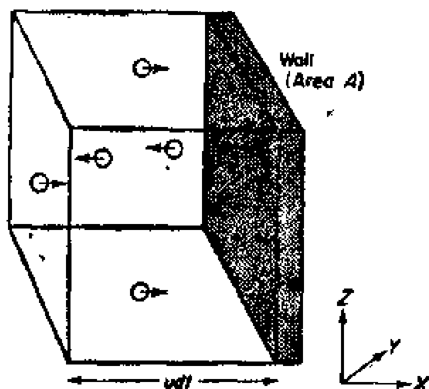


图 2.2 气体分子以 X 方向的速度分量与垂直于 X 轴的器壁（面积 A）相碰撞。气体对器壁的压力可以从单位面积上动量对器壁的传递速率计算出来

事实上，分子不会具有同样的速度分量 u，故我们用 u^2 的平均值来得到：

$$P=Nm\overline{u^2}/V \tag{2.9}$$

这里 $\overline{u^2}$ 为平均平方速度分量，即 u 的个别值平方的平均值。

实际上在容器中的气体分子会在所有方向上运动，不会像上面计算的那样仅在垂直于一指定器壁的方向上运动。图 2.3 中，我们把分子速度在 x, y 和 z 方向上的分量分别记为 u, v 和 w。这样任何分子速度的大小和方向都可以用一个从原点到点 (u,v,w) 的矢量来表示。速度数值的平方为 $c^2=u^2+v^2+w^2$（请自己证明这点）。

在容器中处于平衡的气体的速度不会特别偏向于哪一个方向，故平均地看，成立 $\overline{u^2}=\overline{v^2}=\overline{w^2}$，且 $\overline{u^2}=\frac{1}{3}\overline{c^2}$，则式(2.9)压力变为：

$$P=Nm\overline{c^2}/3V \tag{2.10}$$

气体分子的动能 E_k 为 $N\left(\frac{1}{2}m\overline{c^2}\right)$，因而从式(2.10)可得：

$$PV=\frac{2}{3}E_k \tag{2.11}$$

所以一理想的 PV 项是对气体分子的动能的一种度量。

例 2.4 STP 状态下 1mol 理想气体的分子动能是多少？

由于 $n=1$ 体积 $V=0.022415\text{m}^3(\text{STP})$，$P^\circ=101.32\text{kPa}$，根据式(2.11)可得动能为

$E_k=\frac{3}{2}PV=\left(\frac{3}{2}\right)(101.32\times10^3\text{Pa})(0.022415\text{m}^3)=3406\text{Pam}=3406\text{J}$.

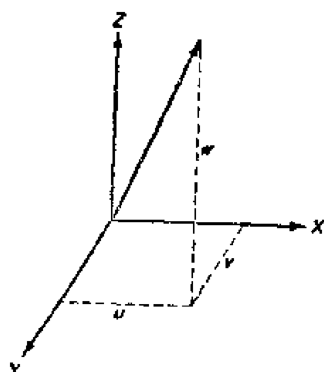


图 2.3 Cartesian 坐标轴 X,Y,Z 方向上的速度分量 u,v,W

对理想气体的分子模型我们已经证明 $E_k=\frac{3}{2}PV$。由实验得到对理想气体 $PV=nRT$。若我们现在假定理想气体的分子运动理论模型正好预测了实验现象；那我们就可写出：

$$E_k=\frac{1}{2}Nm\overline{c^2}=\frac{3}{2}nRT \tag{2.12}$$

我们看到分子运动理论证实了温度 T 是气体分子平均动能的一种量度。有了这一确证，分子模型就可给出理想气体的状态方程。

2.6 分子速度

应用式(2.12)求气体分子的平均速度是很有意义的。由于 $M=Nm/n$

$$\overline{c^2}=3nRT/Nm=3RT/M \tag{2.13}$$

$\overline{c^2}$的平方根称为均方根(*rms*)速度，由式(2.13)得：

$$(\overline{c^2})^{1/2}=c_{\text{rms}}=(3RT/M)^{1/2} \tag{2.14}$$

分子平均速度 $\bar{c}$ 可从分子运动理论中求得(5.11 节)，它与 C_{rms} 有些不同：

$$\bar{c}=(8RT/\pi M)^{1/2} \tag{2.15}$$

表 2.2 给出了 273.15K 时不同气体分子的 $\bar{c}$ 值。273.15K 时甲烷分子的平均速度接近于协和机的最大速度。

表 2.2 273.15K 气体分子的平均速度

气体	$\bar{c}(\text{ms}^{-1})$	气体	$\bar{c}(\text{ms}^{-1})$
氨	582.7	氦	1204.0
氩	380.8	氢	1692.0
苯	272.2	汞	170.0
二氧化碳	362.5	甲烷	600.6
一氧化碳	454.5	氮	454.2
氯	285.6	氧	425.1
氘	1196.0	水	566.5

2.7 气体的冷凝——临界点

在1877年Louis Cailletet通过使冷的压缩气体的快速膨胀的方法成功地液化了氧气氮气。每一种气体都有一个临界温度T_c，在临界温度Tc以上不管所用的压力多大，气体都不可能被液化。临界温度T_c时正好足以液化气体的压力称为临界压力P_c。在P_c和T_c时气体的体积叫做临界体积V_c。处于P_c,V_c,T_c时的气体状态称为临界点。T_c,P_c，和V_c值叫做气体的临界常数。表2.3列出了不同气体的临界常数。

表2.3 临界点数据和VAN DER WAALS[a]常数

气体	T_c (K)	P_c (MPa)	$10^6 V_c$ (m^3mol^{-1})	10^3a (m^6Pamol^{-2})	10^6b (m^3mol^{-1})
He	5.3	0.229	61.6	3.45	23.7
H_2	3.33	1.30	69.7	24.7	26.6
N_2	126.1	3.39	90.0	141	39.1
CO	134.0	3.51	90.0	151	3?.9
O_2	154.3	5.04	74.4	138	31.8
C_2H_4	282.9	5.16	127.5	453	57.1
CO_2	304.2	7.38	94.2	364	42.7
NH_3	405.6	11.37	72.0	422	37.1
H_2O	647.2	22.06	55.44	553	30.5
Hg	1735.0	105.0	40.1	820	17.0

a. 参阅2.10节。

1869年Thomas Andrews首先通过对二氧化碳作了一系列测量，研究了在临界点附近的气体行为。图2.4给出了较新的在CO_2临界温度304.16K附近测定P–V等温线的结果。考察303.55K时的等温线，这一温度比T_c稍低。当压缩蒸气时，P–V曲线先是AB，它近似为一Boyle定律的等温线。当到达点B时，出现一弯月面，开始形成液体。此时液态和气态平衡共存。303.55K时与液体CO_2平衡的CO_2气体的压力为$P=7250$kPa。这一平衡压力叫做蒸气压。进一步压缩，在这一常压下体积将缩小直至到达点C，此时所有气体都已转变成液体。CD曲线为303.55K时液态CO_2的等温线，此曲线极为陡峭反映了液体很低的压缩性。

随着作等温线的温度的升高，可观察到不连续点B和C逐渐互相靠近，直到304.16K两点重合，整个过程中再也观察不到第二相的出现。这等温线的温度即CO_2的临界温度，这一温度以上的等温线表现不管所用压力多大都没有第二相形成。临界温度以上的物质被称为处于流体状态。

从液体到流体到气体状态是连续的。这一事实可用路径$EFGH$来说明。在温度低于T_c的E点的气体等容加热至温度高于T_c的F点。后沿着等温线FG压缩，最后沿着GH线等容冷却。在温度低于T_c的点H时，二氧化碳是以液体状态存在，但沿着$EFGH$从气体到液体没有一点是两相共存的。气体到液体的转变平滑且连续地完成了。

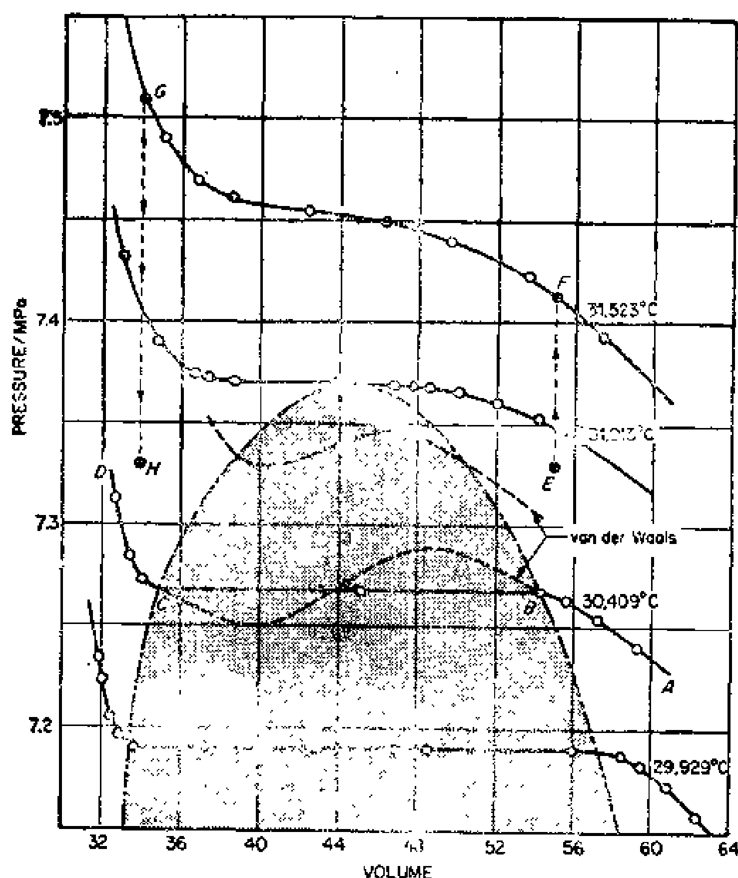


图 2.4 临界温度 31.013°C 附近的二氧化碳等温线．阴影部分为液-气两相区域 [A. Michels, B. Blaisse 和 C. Michels, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 160, 367(1937)]

2.8 真实气体——Virial方程

曾对真实（非理想）气体提出了许多状态方程，它们或由不同的理论模型导出或是以如何使经验式符合实验 *PVT* 数据的不同想法为基础而导出。使公式符合数据的最一般的方法是应用一幂级数.既然与理想情况的偏差同气体密度有关，很自然我们就把状态方程表达为 n/V 的幂级数，且尽可能包括在以所希望的精度表达实验 *PVT* 数据时所需的项。所得到的方程即称为 *virial* 方程（来自拉丁语 *vir* 幂）．virial 方程可写成：

$$\frac{PV}{nRT}=1+\frac{nB(T)}{V}+\frac{n^2C(T)}{V^2}+\frac{n^3D(T)}{V^3}+\cdots \qquad (2.16)$$

系数 $B(T)$，$C(T)$ 等叫做第二第三 virial 系数等。它们是温度 T 的函数。

virial 系数也经常用在物理化学的其他分枝，特别是溶液理论中．virial 方程也是非理想气体统计模型理论计算的基础，其中 $B(T)$ 反映了由分子对之间相互作用引起的对理想情况的偏差。

下面用 298K 时氩的结果说明了 virial 方程是如何适合实验数据的。

P(kPa)	$\frac{PV}{nRT}=1$	$+B\left(\frac{n}{V}\right)$	$+C\left(\frac{n}{V}\right)^2$	+剩余值
10^2	1	−0.00064	+0.00000	+0.00000
10^3	1	−0.00648	+0.00020	−0.00007
10^4	1	−0.06754	+0.02127	−0.00036
10^5	1	−0.38404	+0.63788	+0.37232

注意在 10^5kPa 时，前三项不再提供恰当的近似。

图 2.5 画出了作为温度 T 函数的二级 virial 系数 $B(T)$的一些数值。我们观察到不同气体在以 $B(T)$值表示的对理想行为偏差方面是相当不同的。

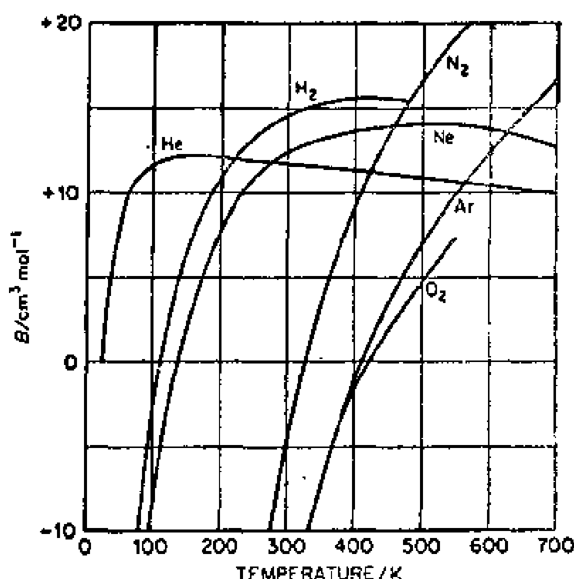


图 2.5　作为温度函数的一些气体的二级 virial系数 B

2.9　对比状态

P,V 和 T 分别与临界值 P_c,V_c 和 T_c 的比值叫做对比压力，对比体积和对比温度。这些对比变量是：

$$P_R=P/P_C,\quad V_R=V/V_C,\quad T_R=T/T_C \tag{2.17}$$

1881 年 J. H. Van der Waals 指出了中等压力时一个相当好的近似：所有气体服从以对比变量 P_R,T_R 和 V_R 表示的同样的状态方程。故 $V_R=F(P_R,T_R)$，其中 F 对研究的所有不同的气体是相同的函数。他把这一规则叫做对应状态原理。若这一规则严格成立，则临界比值 P_CV_C/nRT_C 对所有气体应该是相同的。实际上，正如表 2.3 中发现的那样，对普通气体比值在 0.20～0.33 之间变化。然而，对比状态原理是重要的，因它表明气体与理想情况的偏差不是由 P,V,T 的绝对值决定的，而是由考虑实际气体性质的对比值 P_R,V_R,T_R 所决定的。

能概括实际气体的 PVT 数据的简便方法是引入压缩因子 Z 从而得到：

$$PV=znRT \tag{2.18}$$

研究高压下气体性质的化学工程师，已经画出了 z 因子随 P 和 T 变化的图。他们发现了一个很好的近似，甚至在相当高的压力下，z 为对比变量 P_R 和 T_R 的通用函数：

$$z=F(P_R,T_R) \tag{2.19}$$

图 2.6 示出了一些不同气体的这种行为，在不同的对比温度下，以 $z=PV/nRT$ 对对比压力作图。中等压力时，数据符合较好，偏差在 1%内。这些图说明了对比状态原理。

例2.5　氙的 $T_c=289.7$K，$P_c=5.88$MPa，根据图 2.6 中的压缩因子，求 1mol Xe 在 12.47MPa 和 320K 时的体积？将它与理想气体的数据比较。

$P_R=2.12$，$T_R=1.10$、由图 2.6　$z=0.42$ 故

$$V = znRT/P = \frac{(0.42)(1\text{mol})(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(320\text{K})}{12.47\times10^{6}\text{Pa}}$$

$$= 8.96\times10^{-5}\text{m}^3$$

对理想气体 $V = 2.13\times10^{-4}\text{m}^3$

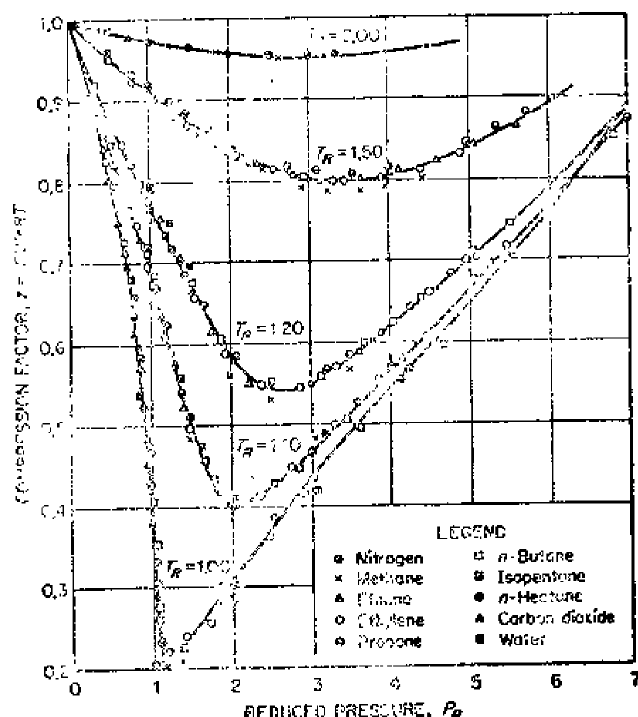


图 2.6 作为状态对比变量函数的压缩因子

[Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.* 38, 803(1946)]

2.10 Van der WaalS方程

曾提出了许多描述真实气体行为的状态方程. virial (2.16)方程便是一个例子. 但最著名的, 且也许是应用最广的方程则是J.H.Van der Waals方程. Van der Waals在1873年首先开始研究推导非理想气体的状态方程这一问题. 他提出了真实气体的分子运动理论,其中理想气体的两个基本假设都被修正了.他把气体分子看作直径为 d 的刚性球来处理, 而不是看成质点. 他认为分子之间并非没有作用力, 而是分子相互间存在着吸引力, 在温度 T 和压力 P 合适的条件下, 这种吸引力导致了气体的凝聚. 图 2.7 表明了Van der Weals模型的特征.

一分子中心与另一同种分子中心的最近距离为 d. 则对每对分子, 体积 $\frac{4}{3}\pi d^3 = 8v_m$ 必须从总气体体积 V 中扣除, 其中 V_m 是分子体积. 故对 nL 个分子扣除的总体积为 $nL(4v_m) = nb$,这里对每种特定气体 b 是常数.这一校正把理想气体方程修正为下列形式:

$$P(V - nb) = nRT \tag{2.20}$$

式(2.20)在高温, 高压时有用, 这时空间占据效应所起的作用比分子间作用力更为重要.

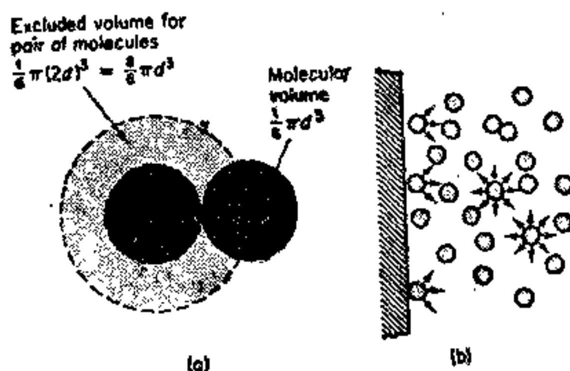


图2.7　对理想气体模式的 Van der Waals 校正：(a) 占据空间；(b) 分子间作用力

下面是 Van der Waals 对吸引力所作的校正。由于吸引发生在分子对之间，故吸引力一定随浓度的平方$(n/V)^2$而增加。实际压力 P 将比理想气体小 $a(n/V)^2$，其中 a 对每种气体是特定常数。故经过 Van der Waals 两次校正的结果为：

$$\left[P+a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V-nb)=nRT \tag{2.21}$$

表 2.3 给出了一些 Van der Waals 常数值。当气体的 PVT 行为与理想情况偏差为中等程度时，Van der Waals 方程给出的结果相当好。例如，二氧化碳在 313.15K 及不同压力 P/P°(P°=101.32kPa)时 PV（计算值）与 PV（观察值）的比较。

P/P°	1	10	50	100	200	500	1000
PV（按式 2.21 的计算值）/ PV（观察值）	1.001	1.01	1.04	1.28	1.34	1.35	1.35

图 2.4 中，虚线画出了 CO_2 的 Van der Waals 方程的理论等温线。虽然 Van der Waals 方程并不描写气-液相共存区域的 P-V 行为，但它给出了 $P(V)$ 以一连续曲线通过这区域的极大和极小值。在临界点，极大值和极小值会聚为曲线的转折点(见习题 21)。

2.11 液　体

液体和气体都是流体。当它们受到小的切应力时，就容易发生流动。在临界温度 T_c 以上，液体和气体间没有明显的界限。但在 T_c 以下，液体和气体可作为分开的两相平衡共存。当一纯液体加入到一抽空温度 T 保持在其冰点以上的定容器皿中，一些液体就蒸发了。蒸发继续到：(1)所有液体都转变成蒸气，或者(2)达到一极限压力 P^*，即温度 T 时液体的蒸气压。在 P^* 和 T 时，液体和蒸气平衡共存。液体蒸发成蒸气的速率正好等于蒸气冷凝成液体的速率，故只要器皿的温度和体积不变，两相的相对量就不会进一步变化。

液体分子间的吸引和排斥能都比分子平动能大。甚至液体的凝聚力不能被处理为分子对之间相互作用力的总和。由于这些原因，至今还不能找到合适的液体状态方程。

虽然 van der Waals 方程不能精确描述液体的 PVT 行为，但它却提供了很有价值的有关液体状态的情况。它表明了液体和气体间状态之间的连续性及存在一个临界点。它强调了分子间短程力的重要性。当温度低于临界温度 T_c，体系密度变得足够高时，由 van der Waals 方程中的 a 项所代表的液体中的短程吸引力导致了蒸气冷凝为液体。

2.12 压缩系数和膨胀系数

一物质的压缩系数 β 定义为恒温时 V 随 P 的变化：

$$\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2.22}$$

由于 $V(P,T)$ 是 P 和 T 的函数，故将 V 随 P 的变化写成偏导数形式，即 T 保持不变时，测定 V 随 P 的变化。一般体积随压力增加而下降，故 $(\partial V/\partial P)_T$ 是负的。由于一个正的系数 β 使用时更方便，故在定义式中加了一个负号。

当 P 保持不变时，V 随 T 的变化定义成此物质的膨胀系数 α，有时也称为热膨胀系数：

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.23}$$

虽然 α 和 β 本身是 P 和 T 的函数，但在这些变量的中等变化范围内它们常被当作常数。

状态函数（如 V）的全微分和偏导数（如 α,β）之间存在一有用的数学关系。根据 $V(T,P)$ 有：

$$dV=(\partial V/\partial T)_P dT+(\partial V/\partial P)_T dP \tag{2.24}$$

计算 T 变为 $T+dT$，P 变为 $P+dP$ 时 V 的变化的唯一方法是首先保持 P 为常数让 T 变化，然后保持 T 为常数让 P 变化。表达式(2.24)给出了按这一途径变化的 dV。[画 V 以 T 和 P 为函数的图，指出这一途径。]

假定我们知道某物质的 α 和 β，要计算 $(\partial P/\partial T)_V$，即体积恒定时压力随温度的变化值。从安全贮藏化学药品和气体或使用密闭容器作反应器的观点来看这种计算是很重要的。当 $V=$常数时，$dV=0$ 故式(2.24)变为 $0=(\partial V/\partial T)_P dT+(\partial V/\partial P)_T dP$ 即得：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\frac{(\partial V/\partial T)}{(\partial V/\partial P)_T}=\frac{\alpha}{\beta} \tag{2.25}$$

例 2.6 假定一充满水银时温度为 50℃的水银温度计加热至 52℃。求温度计内的压力为多少？

水银在 50℃时，$\alpha=1.77\times10^{-4}\,K^{-1}$，$\beta=3.80\times10^{-8}\,kPa^{-1}$，则由式（2.25）可得 $(\partial P/\partial T)_V=\alpha/\beta=4660\,kPa/K$。由 $\Delta T=2K$，$\Delta P=9320\,kPa$。这一压力可能使温度计爆裂。这一例子警告我们在计算 $(\partial P/\partial T)_V$ 值以证明最终压力在安全极限内以前，千万不要加热置于密闭容器内的任何物体。

2.13 固　　态

物质的三种状态通常以它们的力学性质加以区分。固体和液体具有确定的体积，而气

体则膨胀以充满任何容器。固体有确定的形状；在典型的实验室条件下气体和液体的形状由装它们的容器决定。对固体施加一很小的压力或切力时，它将发生弹性变形。当去除掉这一力时固体将恢复原来形状。液体受到一很小的切力作用时将发生称为滞流过程的一层对另一层间的位移。

气体分子在空间中是任意运动的，除瞬时配对结合外，它们的排列在任何时刻都是无序的。液体中，分子规则排列，但任何特定排列至多保留不到一秒钟，且每一有序区域最多为几百个分子。但固体在很大体积内保持有序结构，且有序结构可在长时间内实际上保持不变。

我们已知道气体和液体状态间的连续性（如图 2.4 中二氧化碳的情况）。在气体和固体或液体和固体间就不存在这种连续性。在无序和长距离有序状态间不存在连续路径，从气体或液体转变至固体总不是连续进行的，有一明确的界面存在于固体和流体状态之间。

固态的状态方程能拟合 PVT 实验数值，但对于大多数目的，这些数据通常是压缩系数 α 和膨胀系数 β 是以表格形式列出而加以使用。

2.14 相

一切变化，诸如冰的熔化，糖在水中溶解，苯的蒸发，或从石墨至金刚石的转变等称为聚集体状态的改变或相变。它们都具有在定温和定压下体系的某种性质发生不连续变化的特征。词“*Phase*”来自于意为“外貌”的希腊词。我们应当把相变与涉及化学反应的化学变化和随温度及压力变化而连续发生的物理变化（例如膨胀和压缩）区别开来。尤其在固体状态，化学变化和相变之间差别通常很难保持，因为某些固相存在着一系列的组成，在此组成范围内，固体的结构可以表现出不同的无序度。

按 J.Willard Gibbs 定义，相是体系在化学组成与物理状态上都完全均一的可机械分离的部分。如一体积空气，一杯郎姆酒或一块冰。只靠再分割的差别是不足以产生一新相的；一堆碎冰仍然只是一个相。这里我们假定表面积的变化对物质的性质没有明显的影响。

仅由一相组成的体系称为均相，超过一相的体系称为多相。故含有碎冰的水为二相的多相体系。[1 升血是否是一相？一杯香槟酒呢？] 只含有气体的体系平衡时只存在一相。只由液体组成的体系，按它们的互溶度，平衡时可以是一相或多相共存。这些体系甚至在液体的临界温度以上都可以保持多相。固体之间的溶解度通常是相当有限的，故平衡时可以有许多不同的固相共存于一个体系。

2.15 相平衡

我们将常常讨论固，液，气相在平衡中共存的体系。图 2.8 中所示的就是一个熟悉的例子。图中给出了较低压力时水的行为，在这压力时，固体的水唯一形式是普通的冰 *I*。

图中各部分面积代表了冰，液体水，水蒸气分别作为一相存在时温度和压力的范围。划分各部分面积的线代表了水中的两个不同相在平衡共存时的 P,T 状态。故冰和水蒸气共存线 AB 是冰的升华曲线。线 AC 为液体水的蒸气压曲线，它终止于 C 点，即水的临界点，

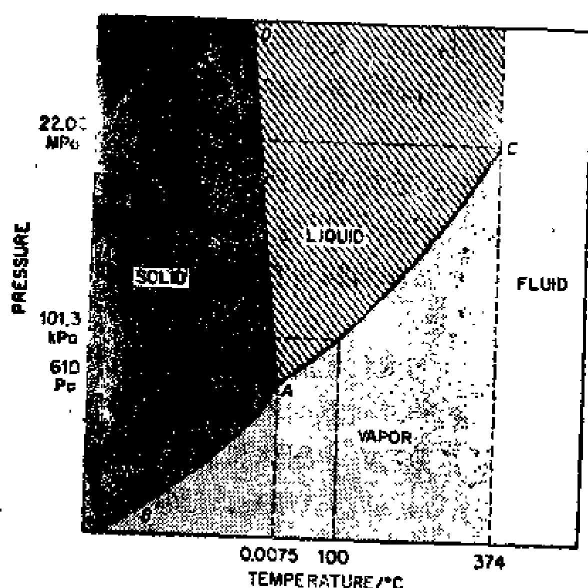


图 2.8 低压时水的相图（未按比例画）

$T_c=647.2K$，$P_c=22.06MPa$。线 AD 为冰(I)的熔点曲线（或水的冰点曲线，它们代表了同样的平衡）。

压力 P 的值为 P° 即1标准大气压(101.32KPa)时的 T_f° 和 T_b° 值，分别为水的正常冰点和沸点。

点 A 是冰 I-水-水蒸气的三相点，$P_t=610Pa$，$T_t=273.16K$。温度 T_t 作为 Kelvin 温标的参考温度，是唯一按定义定下的正确的固定点。

对有足够可用的实验数据的任何纯物质都可画出类似于画 2.8 那样的相图。对由混合物组成的体系和由两种或更多种不同物质的溶液组成的体系同样可作出它们的相图。

2.16 组 分

体系的组成完全可根据它的组分来确定。这里组分这一词通常意义只限于在本专业的习惯用语中使用。组分是足以确定体系中各相组成所需要的最小不同化学成分数目 c。

确定组分数的实际方法是用体系中总的独立化学物质数减去体系中这些物种间发生的独立化学反应数即得组分数。独立物种数是指总物种数减去任何限制条件，如物料平衡或电荷中和，独立的化学反应是指不能简单写作体系中其他反应的串联结果。

例如，在含有碳酸钙、氧化钙和二氧化碳的体系中，有三种化学物种，$CaCO_3$，CaO，CO_2。它们之间的一个反应为 $CaCO_3=CaO+CO_2$。故组分数为 $c=3-1=2$。$CaCO_3$ 的固相的化学组成可写成 $CaO\cdot CO_2$。

另一个例子是由 NaCl，KBr，KCl 和 H_2O 混合成的体系。任一相的组成由四种离子(Na^+,K^+,Cl^-,Br^-)和 H_2O 表述，但电中性条件要求有 $Na^++K^+=Cl^-+Br^-$。故 $c=5-1=4$。

2.17 自由度

相与相间的平衡与实际出现的相本身的数量是无关的。因此，液体水上的蒸气压与容器的体积或同水蒸气平衡的水是 n mm³ 还是 n m³ 完全无关。同样，盐的饱和浓度也是一固定和确定的数值，它与过量的未溶解盐的数量无关。

因此，在讨论相平衡时，我们不考虑与相的质量有关的广度变量，而只考虑强度性质，如温度，压力和浓度。在这些变量中，一些变量可以是独立变化，而其余的则为这些独立变量选定的数值及平衡的热力学要求所确定。在不改变相的数目的情况下独立变化的状态强度变量数称为体系的自由度 f 或有时称为变度。

例如，一定量纯气体的状态用变量压力、温度或密度中任意两个即可完全确定。若知道其中任意两个变量就可计算第三个。因此，这一体系的自由度为二，为双变(度)体系。在水-水蒸气体系中，只需要一个变量即可确定体系的状态。给定温度，与液体水平衡的蒸气压是确定的。这一体系只有一个自由度或被称为单变度的体系。

2.18 相　律

当一多组分多相体系达到平衡时，f,c 和 p 之间满足一重要的普遍关系式。这就是著名的 Willard Gibbs(1878)相律：

$$f=c-p+2 \tag{2.26}$$

我们可以很容易地按下面的方式推导出这一规则。相律中"2"即温度 T 和压力 P 这两个强度状态变量。剩下的 $c-p$ 个自由度为确定平衡时体系的状态所需要的浓度变量。

在一个相中，c 个组分的浓度用 $c-1$ 个数值就可确定了。另一个通过减法即可获得。如若一相中含组分 A、B、C，其中 A50%和 B30%，则我们可知它一定含有 20%C，因此对 p 个相，存在的总浓度变数为 $p(c-1)$。

平衡时分配系数 K_d 给出了一组分在不同相中的浓度比值。例如，对相 a 和相 b 中的组分 j 成立：

$$c_j^a/c_j^b=K_d^{ab} \tag{2.27}$$

这些分配系数在化学中许多实际的萃取和纯化过程中是很重要的。现在我们只想强调的是平衡时由式(2.27)形式代表的条件决定了不同相中组分的浓度。对每一组分会有像式(2.27)一样的限制条件($p-1$)个，则对 c 个组分限制条件的总数为 $c(p-1)$。

总浓度变量数减去限制条件数得 $p(c-1)-c(p-1)=c-p$，加入代表 T 和 P 的 2，我们就得到相律 $f=c-p+2$。

例 2.7　图 2.9 所示的体系由乙醚溶解在水中和水溶解在醚中两种溶液所组成，在 293K 和 59.3kPa 下与其蒸气相平衡　求这一体系存在的自由度是多少?

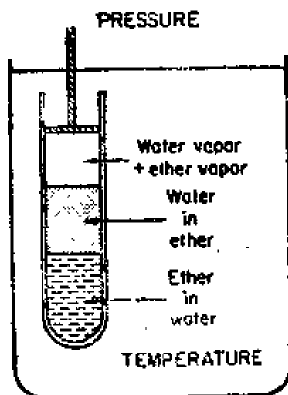


图 2.9　一个两组分三相的体系

因为 $c=2$ 和 $p=3$, $f=c-p+2=1$。故一旦温度确定，所有相的压力和组成就确定了。

习 题

1. 273.15K 及 101.32kPa 时 1 摩尔理想气体的体积为 $0.022414m^3$，问 298.15K 和同样压力下体积为多少？
2. 假定空气为理想气体，求 1.00kg 空气 300K 时在 $1.00m^3$ 体积内产生的压力是多少。
3. 在测定萘的蒸气压的实验中，将一空气流在 298.15K 时以 $1.000dm^3min^{-1}$（在 STP 下，273.15K，101.32kPa）的流速流经置于一管中的萘晶体。在严格的 1h 内，有 0.0475g 萘升华且被空气流带走。求萘的蒸气压是多少？（假定空气流被萘蒸气饱和）。
4. 求 100g 乙烯 C_2H_4 在 25°C和 300kPa 时作为(a)理想气体和作为(b) Van der Waals 气体所占据的体积（见表 2.3.）（提示：V 的三次方程可用 Newton-Raphson 迭代过程解出）。
5. 一抽空的玻璃球重 24.8015g。装有 101.32kPa 和 298.15K 的干燥空气时重 24.9295g。装有同样T和 P 下的甲烷和乙烷混合气体时重 24.8768g。求气体混合物中甲烷的摩尔分数。
6. 273.15K 时 CH_3NH_2 的密度为：

P(kPa)	20.264	50.660	81.056
$\rho(gdm^{-3})$	0.2796	0.7080	1.1476

求 CH_3NH_2 的摩尔质量 M。（以 ρ/P 对 P 作图）

7. Henning 和 Heuse 测量了氦的膨胀率随压力的变化：

$\alpha\times10^6$	3658.9	3660.3	3659.1	3658.2	3658.1
P(kPa)	67.3	69.4	101.3	147.0	148.9

按照 Charles 和 Gay-Lussac 定律，理想气体的体积为 $V=V_0\alpha T$。计算 α 和$1/\alpha=T_0$。

8. 四氧化二氮按 $N_2O_4=2NO_2$ 式分解。在 450°C时 1.0386g 此化合物加入一体积 $V=347.5cm^3$ 的真空球内压力为 101.45kPa。求解离度是多少（理想气体近似）？
9. 一遵循 Van der Waals 状态方程的气体的二级和三级 virial 系数 $B(T)$和 $C(T)$ 是什么？将Van der Waals 方程式展开成(2.16)的形式并比较各个项。
10. STP 时 $1cm^3$ 的理想气体有多少分子？
11. 星际气体大约每立方厘米含 1 个原子，温度大约为 3K。计算其压力。
12. 若充满氦的气球在 25°C和大气压力下的上升力为 50kg，求气球的体积。
13. 人呼出一口气的体积，在 STP 下为 $6\times10^{-4}m^3$，地球大气层的体积化STP 时为 $4\times10^{18}m^3$。若 Julius Caesar 的最后呼出的一口气与大气完全混合，则你吸入由 Caesar 呼出的最后一口气中的一个氩分子的机会是多少？（1%的大气为氩。）
14. 一天然气样品经分析后发现其具有下列组成（以体积计）：$CH_4=25\%$，$C_2H_6=35\%$，$C_3H_8=40\%$。求总压力为 100kPa 时各气体的分压？每千克天然气中丙烷的质量是多少？
15. 海洋中最深的地方在 Marianas Trench，深 11022m。忽略密度随压力和温度变化，假定 $\rho=1.05gcm^{-3}$，求这一深度处的压力。
16. 氯的 $T_c=377K$，$P_c=6.28MPa$。根据对比状态原理，估计临界点时每摩尔氯的体积V_c 和压缩因子 z。
17. 一热空气气球由一轻的、刚性容器构成，其底部开口，开口处有一小火焰以保持容器内的温度恒定，此温度约比外界环境温度高大约 20K，求吊起篮内所乘 2 人（每人 70kg）时气球的体积是多少？气球与篮的重量总共 200kg。假定周围温度为 20°C(RTC)。
18. 求 New York 城 $(g=9.803ms^{-2})$30°C 时 760mmHg 的压力是多少？ Hg，$\alpha=1.80\times10^{-4}K^{-1}$，

$\rho(0°C) = 13.5950 gcm^{-3}$.

19. 根据表 2.3 所列数据，画出 CO_2 在 303.08K 时的 Van der Waals P-V 等温线。当给定液态 CO_2 的温度为 303K、蒸气压为 7192kPa 时在图上标出两相区的端点。并计算 van der Waals 曲线上每一回线和 P-V 等温线上水平部分间的面积。

20. 求的 $\alpha = (1/V_0)(\partial V/\partial T)_P = 1.817 \times 10^{-4} + 5.90 \times 10^{-9} t + 3.45 \times 10^{-10} t^2$，其中 t 为摄氏温度，且 $V_0 = V(t = 0°C时)$。若理想气体温度计和汞温度计在 0°C和 100°C时精确相符，求当理想气体温度计标度为 50°C时，汞温度计标度上的温度是多少？

21. 证明对 Van der Waals 气体，$T_c = 8a/27bR, V_c = 3b$，$P_c = a/27b^2$。[提示：Van der Waals 方程是 V 的三次方程。临界点时所有根相同，即$(V - V_c)^3 = 0$。]

22. Berthelot 状态方程为：

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{TV^2}$$

(a) 计算以临界常数表达的 Berthelot 方程的 a 和 b。

(b) 对 200K 时 $1dm^3$ 体积中的 1mol N_2，比较 Berthelot 和 Van der Waals 方程计算的压力的结果？

23. 发现一种特殊气体遵守如下的状态方程 $(P + n^2 a/V^2)V = nRT$，但 a 是 T 的函数，$T \leqslant T_x$ 时，$a = 0$，$T > T_x$ 时 $a = a_0/T$，其中 a_0 为常数。画出 α 和 β 对 T 的图。

24. Dieterici(1899)的状态方程为：

$$P = \frac{nRT}{V - nb} e^{-na/VRT}$$

计算以气体临界常数表示的 a 和 b。

25. 由题(24)所得结果，计算 25°C, 300kPa 时以 Dieterici 方程为基础的 100g C_2H_4 所占的体积并将其与题 4 结果比较。

26. virial 状态方程可写成：

$$PV/nRT = 1 + nB'(T)P + n^2 C'(T) P^2 + \cdots$$

计算以式(2.16)中 $B(T)$和 $C(T)$表示的 $B'(T)$和 $C'(T)$

27. 地球的半径为 $R = 6.37 \times 10^6 m$，火星的 $R = 3.38 \times 10^6 m$。地球的 $g = 9.80 ms^{-2}$，火星具有的质量为地球的 0.108 倍。欲使(a)氢分子(b)氧分子(c)氙分子分别逃离地球及火星的表面，这些分子的最小速度为多少？在什么温度下，这些气体分子的均方根速度等于其逃逸速度？

28. 1mol N_2 在 300K 时的动能是多少？1mol C_2H_4 在 300K 时的动能为多少？在 600K 呢？

29. Knudsen 方法[Ann.Phys., 29, 179(1909)]采用平衡压力下，物质通过小孔渗出的速度来测定蒸气压。在一次实验中，将 Be 粉置于一只开有直径为 3.18mm 的渗流口的 Mo 盆中。在 1537K 时，经 15.2min 后，发现有 8.88mg 的 Be 渗出。试计算 1537K 时 Be 的蒸气压。假定每一个撞击小孔的分子都渗出 Mo 盆，单位面积上的撞击次数为$\frac{1}{4}(N/V)\bar{c}$，其中 N/V 为单位体积内的分子数。

30. 在 25°C和 $P = 100Pa$ 的压力下，将 50%H_2 和50%D_2 的混合气体通过一个多孔滤器扩散，计算通过该滤器扩散后初始气体的组成（在此低压下，扩散速率正比于分子速度）。

31. 铀的同位素 ^{235}U 和 ^{238}U 可以采用 UF_6 通过多孔栅板扩散而加以分离。计算 60°C时一次穿过栅板时的分离系数，天然铀中，$^{235}U/^{238}U$ 为 0.7/99.3。如果扩散栅板具有 50%的最大理论工作效率，试计算将分离组分富集到 10%的 ^{235}U 时需要通过的栅板数目。

32. 25°C时将液体环己烷的体积减少 2%，应当向该样品施加多大的压力？压缩系数 $\beta = 1.13 GPa^{-1}$（假定为常数）在 100kPa 时，$\rho = 0.7739 gcm^{-3}$

33. 绘出 CO_2 的(P-T)相图：三相点：217.7K, $5.2 \times 10^5 Pa$；临界点：304.3K, $7.4 \times 10^6 Pa$；熔点：293.15K, $5.0 \times 10^8 Pa$。

第3章 分 子 能 量

“能量”一词大致是首先被 d' Alembert 在 1785 年的法兰西百科全书一书中用到过。但是这个概念有长得多的历史。它首先出现在力学中，后来扩展到物质的热性质以及电变化和化学变化中。热力学第一定律讨论的完全是能量问题。它声称能量既不能被产生出来也不能被消灭掉，也就是能量守恒。大多数热力学问题讨论的是伴随物质发生物理变化和化学变化时的能量交换问题。

本章我们将综述能量出现的各种形式。首先应用熟悉的牛顿经典物理，引入分子能量。接着说明化学家怎样凭借测量热容来研究这些能量。这种测量揭示了经典方法处理能量的缺陷，指出须要一种量子力学的处理方法。

在第 4 章中，我们将给出分子能级的量子描述，并将说明这一理论是怎样解释光谱实验数据的。第 5 章将介绍一个十分重要的物理化学原理——Boltzmann 分布定律。借这一原理我们能较好地理解热力学中十分基础的热平衡概念。我们将学习分子是如何分布在它的各个能级的，以及如何从分子观点来理解热容概念。最后，我们将到达一个最重要的要点：Boltzmann 分布定律提供了一个关于温度的基本分子定义。

3.1 热力学的分子解释

热力学的各种计算和预言都立足于化学物质整体性质的数据，也就是热力学描述的是一摩 CH_4 的行为或一微摩 DNA 的行为等等，而毫不述及单个 CH_4 或 DNA 分子。热力学只讨论大集团（例如，质量大于约 10^{-18} kg）的问题。这种原子或分子大系集的性质，被称为*宏观性质*。与此相反，光谱学家测定单个原子或分子的能级，就是研讨*微观性质*。承认这种区分——将体系或性质分为宏观和微观两类——是重要的。热力学是一种宏观科学，这一事实正是它的一个基本优点。热力学可以对宏观化学体系的平衡特征作出详细和精确的预言而不对单个原子或分子性质有任何依赖性，它只用了有关整体性质的数据。因为即使对于复杂的化学体系，获得这类数据也相当容易，所以热力学对于化学家来说是有很大价值的实用工具。

另一方面，平衡性质也能从微观或分子世界观点出发达到，其结果产生了理论化学的一个特殊分支，称为*统计热力学*，这将在第 12 章中进行讨论。为了提供有用的见解，我们将从统计热力学中提前借用某些定性概念，以帮助展开我们的宏观热力学（或有时称为经典热力学）讨论。但必须记住，经典热力学建立在它自身基础上，和任何微观性质方面的知识完全无关。

许多学生发现，如果抽象的热力学变数能与分子性质的物理概念相关联，则他们的热力学启蒙学习就可以变得明白易懂。对于这一目的，分子能量被证实是最有用的一种性质。花在本章和随后两章关于分子能量和有关概念等事项所消耗的时间将因获得较高的驾

取接下来各章中展开讨论经典热力学的能力而得到补偿。

3.2 能量守恒

能量守恒原理可表述成不同的概括度。首先考虑机械能，这能量来源于大物体如晶体、网球和行星等的运动和位置。在力学科学中，有两类不同的能量，即动能 E_k 和势能 E_p。当力学过程在无摩擦情况下进行时，则总机械能 $E=E_k+E_p$ 始终保持为恒量。这是能量守恒的力学原理。例如，若一物体在重力场中通过真空落下，它所得到的动能严格等于它所失去的重力势能

$$E=\frac{1}{2}mv_1^2+mgh_1=\frac{1}{2}mv_2^2+mgh_2 \tag{3.1}$$

这里 v_1 和 v_2 是起始和终了时的速度，h_1 和 h_2 是起始和终了时的高度，g 是重力加速度，在地球表面上约为 9.81 $\mathrm{ms^{-2}}$。

例 3.1 一潜水员从一 10 m 高的塔顶跳下，他在刚进入水面时的速度是多少？计算时忽略空气的阻力。

在式 (3.1) 中，$v_1=0$，$h_1=10\ \mathrm{m}$，$h_2=0$，$v_2=(2gh_1)^{1/2}$，所以

$$v_2=[(2)(9.81\ \mathrm{ms^{-2}})(10\ \mathrm{m})]^{1/2}=14\ \mathrm{ms^{-1}}$$

现在让我们来讨论这个原理的更一般的表述形式。当摩擦力出现在一力学体系时（例如，一自行车的车轮），我们注意到有温度升高现象。我们说摩擦产生了“热”，其意义是指有部分运动机械能被转换为体系（在车轮的场合，体系就是金属轴和周围的空气）分子的能量。所以机械能并没有被摩擦过程破坏掉，它只是被转化为与物质最小粒子关联的另一种形式的能量。这种微观能量被称为物体的内能 U。能量守恒原理要求对任一孤立体系 E_k+E_p+U 恒保持常数。

我们可以将内能 U 再分成几个类。热能与组成体系的单个原子、分子或离子的运动相关联。这些运动将在本章的后面几节讨论(注意，它们并不包括体系作为一个整体的运动)。分子间能与体系中分子与分子间的相互作用力相关联。例如汽化液体必须赋予能量，若液体与其环境隔离开，则所须能量必须由液体自身的热能提供，所以，液体变冷了。但是，这一能量并没有丢失掉，而是当液体分子变为气体分子时，它变成了所增加的分子间能。化学能与由于单个原子、离子和分子中的电子与核相互作用而生成或断裂的化学键相关联。当原子和原子键合形成分子时，能量被释放出来，这被称为化学能。当电子和核重新排列而形成分子时，化学能将发生变化。当分子与分子互相反应生成其他种类分子时，化学能也将发生变化。

关于能量的这种分类，还可以进一步做下去。对于化学研究，可以将原子看成为组成大尺度体系的基本粒子。但我们知道原子本身由核和电子组成，而核又由质子和中子组成。所以对于物理研究，可以将能量的分析一直归根到电子、质子和中子。对于核反应，质能等当关系变得重要，这关系包含在 Einstein 公式

$$E=mc^2 \tag{3.2}$$

中，这里 c 是电磁辐射在真空中的速度的大小（$=2.9979\times10^8\ \mathrm{ms^{-1}}$）。于是我们可以最后

将体系中的电子、质子和中子的质量等同于一个能量 E。基本粒子最终由能量组成。**能量**取基本粒子形式时就变成物质。

例 3.2 计算每摩尔核反应 $2\,^2H \rightarrow {}^3H + {}^1H$ 中释放出的热能，其中核质量是 $^1H = 1.007820$，$^3H = 2.014092$，$^3H = 3.016044$，都是用 g mol⁻¹ 为单位。

$\Delta m = 3.016044 + 1.007820 - 2(2.014092) = -0.00432\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$ 由式 (3.2)，得：

$$\Delta E = c^2 \Delta m = (2.998 \times 10^8\ \mathrm{ms^{-1}})^2(-4.32 \times 10^{-6}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}})$$

$$-\Delta E = 38.8 \times 10^{10}\ \mathrm{J\ mol^{-1}} = 3.88 \times 10^8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

而对反应 $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(g)$，$-\Delta E = 242\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

作为这种分析的结果，我们有一张体系总能量的平衡结算单。这一总能量有一个确定的数值，能量可以经许多方式发生转换，但是总能量 E 的数值总是不变的。这就是能量守恒定律的普遍形式。

当宇宙产生后的几秒钟，约 20×10^9 年以前，宇宙处在一种能量极度稠密的状态。当它膨胀和冷却后，从辐射能形成了电子、质子和中子等等的各种粒子。进一步冷却后，形成了原子核，接着，又形成了原子。在宇宙中，已经发生过能量的各种可能转换，并且在继续发生着这种转换。但是宇宙中的质量—能量的总值则是一个常数。

所有守恒定律都导源于反映宇宙科学内涵的潜在对称定律。能量守恒定律可以从科学观测对时间位移的对称性导出；也就是我们对一个孤立的热力学体系完成的任一个实验，都只和实验所花的时间间隔有关，而和实验起始时间的绝对值无关。在时间轴上的位移不改变对一个孤立体系的实验结果。

对于我们在化学实验室中建立的近似孤立体系，并不须要将最终的能量分析一直做到核结构和质-能转换。所以对于化学问题，我们首先将能量守恒定律和质量守恒定律分开。我们的大多数研究仅仅只涉及热能、分子间能和化学能。在讨论化学体系时，几乎总是将它们看作是静止的，并且体系的机械势能被保持为常数。所以，内能 U 通常是在物理化学中应用的能量函数。但是在化学工程中，常常还必须考虑机械性，即流动液体的动能或物质在重力场中的势能。

3.3 分子能量：平动、转动和振动

将能量加入到一个体系中以升高体系温度，这加入的能量将发生什么变化？体系中的分子怎样来储藏这些加入的能量？按照物质运动论，这些能量大多数被储藏在分子运动中和分子中原子间的运动中。作为一种好的近似，大多数分子的总热能可以分离为三类：平动、振动和转动。例如，分子的转动能不受其平动能的影响，而在初步近似下，振动和转动是互相独立的。

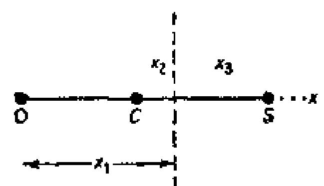
这种分子运动的分解也可以方便地出现在数学描述中。我们首先以这样一种分子模型作为开始，在这模型中，成分原子的质量集中在一个点上。几乎原子的所有质量是集中在一个微小的核上，核的半径约为 10^{-15} m，由于分子总的尺度为 10^{-10} m 数量级，所以有理由将分子看作为一个由若干质点组成的集团。讨论一个由 N 个原子组成的分子，为了在 $3N$ 个质点的空间中表示出这些质点的瞬时位置，须要 $3N$ 个坐标。这些坐标可以记为 x_j、

y_j、z_j，它们确定了 N 个质点中每一个质点的位置。用以确定分子中所有质点（原子）位置所须的坐标数目，称为分子的自由度数。所以由 N 个原子组成的分子有 $3N$ 个自由度。

组成各分子的那些原子作为连接在一起的一个单元在空间移动，我们可以用它的质心的运动来表示这种将分子作为一个整体的平动 考虑一组定位在位置 $(x_j\,y_j\,z_j)$ 的质点 m_j，如果 $\Sigma\, m_j(x_j+y_j+z_j)=0$，则坐标原点就是这组质点集合的"质心"．须要三个坐标（自由度）来表示质心的瞬时位置，以完全确定质心的平动。余下的 $3N-3$ 个坐标代表内部自由度。

例 3.3 写出线型分子 OCS 质心的位置，其中 $R_{OC}=116$ pm，$R_{CS}=156$ pm．

取相对原子量 $m_O=16$、$m_C=12$、$m_S=32$，又令 X 轴与分子轴重合，则坐标原点就是质心的条件为



$$m_O\,x_1+m_C\,x_2+m_S\,x_3=0,$$

于是有

$$-16(x_2+116)-12\,x_2+32(156-x_2)=0$$

$$x_2=52\ \text{pm}$$

即质心在 CS 键上离开 C 原子 52 pm 的地方。

内部自由度可以再分为转动和振动．对线型分子，转动有两个自由度；对非线型分子，转动有三个自由度，如图 3.1 所示 [为什么排除线型分子绕其核间连线轴的转动？]

现在对线型分子余下 $3N-5$ 个自由度，对非线型分子余下 $3N-6$ 个自由度．它们描述核和核之间的相对运动。这些数字就是振动自由度的数目。双原子分子有 $3N-5=1$ 个振动自由度。线型多原子分子乙炔 (HCCH) 有 $3N-5=7$ 个振动自由度。非线型分子甲醛 (HCHO) 有 $3N-6=6$ 个振动自由度。用坐标术语讲，这些自由度代表用以确定原子框架几何图形所必须的核间距和角度的数目。用分子运动的术语讲，这些自由度代表分子中能够存在的(近乎)独立振动模式的数目。例如，乙炔有 7 个正则振动模式，并且各个模式均有一个与之对应的振动能量。

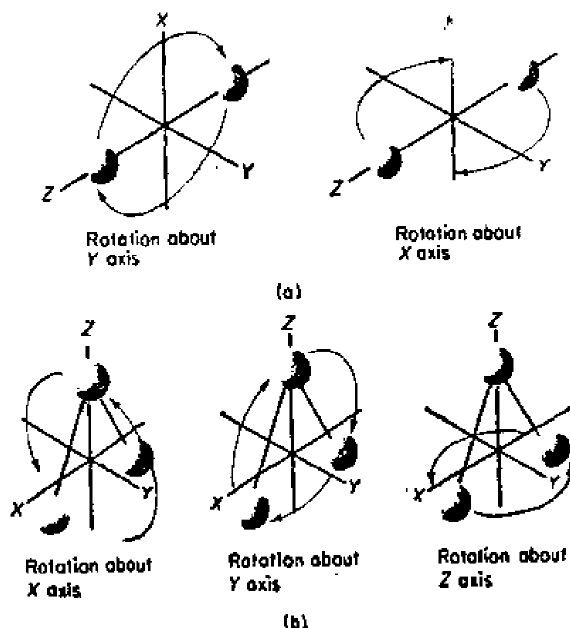


图 3.1 (*a*) 线型分子绕二个互相垂直的轴的转动 (*b*) 非线型分子绕三个互相垂直的轴的转动

总结来讲，一个由 N 个原子组成的分子有 $3N$ 个自由度，它可以被分为以下的独立分子运动：

线型分子：		非线型分子：	
	3 个平动		3 个平动
	2 个转动		3 个转动
	$3N-5$ 个振动		$3N-6$ 个振动

[下列分子各有几个 (1) 转动和 (2) 振动：(*a*) NO；(*b*) NO_2 (弯曲)；(*c*) $SOCl_2$；(*d*) CS_2 (线型)；(*e*) C_6H_6?]

3.4 分子能量：平动

这里平动是指分子作为一个整体通过空间的运动．我们可以将分子的总质量m想象是集中在它的质量中心上，于是考察这个质点通过空间的运动．用经典力学的观点来讨论它的动能，这个观点假定能量有一个连续的允许值范围．实际上我们知道能量只能被分成分立的包，称为量子，所以它不能连续地变动，而只能以一定的跳跃方式来变动．但是在平动的场合，量子是这样小，使得能量变动可以当作连续来处理．

如果我们构建一个X、Y、Z的三轴正交轴系，分子的速度可以分解成沿这一轴系的每一根轴的分量，如图2.3所示．从式(2.12)，分子的平动能可以写成

$$\epsilon_t=\frac{1}{2}mc^2=\frac{1}{2}mu^2+\frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}mw^2.$$

这三个能量项相当于三个平动自由度．

我们可以应用第2章中理想气体模型的结果来计算一个分子的平均平动能．式(2.12)表明，一摩尔理想气体分子的平动能是$\frac{3}{2}RT$．这和分子速度c的平方平均值$\overline{c^2}$相关联．

$$L\left(\frac{1}{2}m\overline{c^2}\right)=\frac{3}{2}RT \tag{3.3}$$

这里L是Avogadro常数$6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$．于是每一分子的平均平动能$\bar{\epsilon}_t$变为：

$$\bar{\epsilon}_t=\frac{1}{2}m\overline{c^2}=\frac{3}{2}\frac{R}{L}T \tag{3.4}$$

量R/L称为Boltzmann常数k，其量纲为单位分子的能量除以温度，在SI单位中，$k=1.381\times10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}}$．于是式(3.4)给出一分子的平均平动能量为

$$\bar{\epsilon}_t=\frac{1}{2}m\overline{c^2}=\frac{3}{2}kT \tag{3.5}$$

如果气体并不在流动，则分子运动在所有方向上的几率是相等的（换句话说，分子运动是各向同性的），因此

$$\overline{u^2}=\overline{v^2}=\overline{w^2}=\frac{\overline{c^2}}{3} \tag{3.6}$$

于是，从式(3.5)，得到一个分子的每一自由度的平均平动能是$\frac{1}{2}kT$．气体中的任意一个个别分子则可能具有显著低于或高于平均值$\frac{1}{2}kT$的能量．注意只有平均能量和温度T相关联．说一个单独分子的温度则不具有任何意义．

3.5 分子能量：转动

一个分子要得到绕某一个轴的转动运动，这个分子必须具有对这一个轴的"转动惯量"．假定一个物体由一组质量是m_j的点组成，各点离开某一个轴的距离是r_j，则转动惯量按力学的定义是

$$I=\sum m_j r_j^2 \tag{3.7}$$

绕这一个轴转动的动能是

$$\epsilon_r=\frac{1}{2}I\omega^2 \tag{3.8}$$

其中 ω 是转动角速度。ω 的 SI 制单位是弧度每秒。因为和平动动能的表式 $\frac{1}{2}mc^2$ 类似，所以转动动能的表式是容易记住的。

图 3.2 (a) 显示了 CO 的一些转动特征。分子被画成两个分别代表 C 原子和 O 原子的球，两球之间有一根长度是 R_e 的键。因为 R_e 具有固定的数值，所以这一模型是一个刚性转子。在图中，原子间的中心线（键）与 Z 轴重合，X、Y 轴则与 Z 轴垂直并相交在分子的质心。质量点 m_o 和 m_c 离开这坐标系原点的距离是

$$r_o=\frac{m_c}{m_c+m_o}R_e,\quad r_c=\frac{m_o}{m_c+m_o}R_e \tag{3.9}$$

这里 Re 是原子 C 和原子 O 的中心的平衡距离。[应用关系式 $r_c m_c=r_o m_o$，推导式 (3.9)]

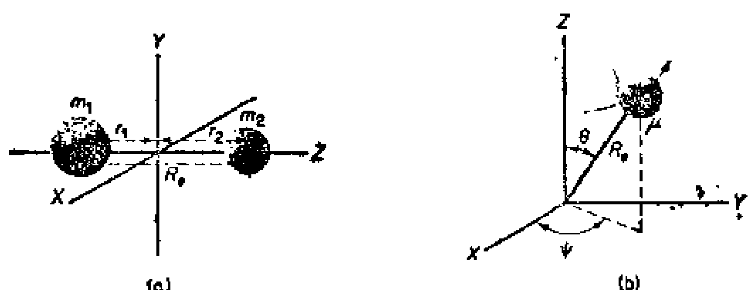


图 3.2 (a) CO 的两根转动轴 (X,Y)，质心在坐标系的原点。(b) CO 的转动运动，被描述成一个离原点距离是 R_e 的质量等于折合质量的质点的转动

由式 (3.9)，绕 X 轴的转动惯量是

$$I_x=m_o r_o^2+m_c r_c^2 \tag{3.10}$$

由图 3.2 所示对称性，有

$$I_x=I_y=I \tag{3.11}$$

将式 (3.9)、式 (3.10)、式 (3.11) 合在一起，得到

$$I=\frac{m_c m_o}{m_c+m_o}R_e^2 \tag{3.12}$$

式 (3.12) 中的质量比项重复地出现在涉及一对原子的问题中。它被称为折合质量 μ，其定义为

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_c}+\frac{1}{m_o}\quad 或\quad \mu=\frac{m_c m_o}{m_c+m_o} \tag{3.13}$$

折合质量的优点是它将一个二体问题，例如 CO 分子问题，简化为一个简单的单体问题。两个质量被替换成一个折合质量 μ，而离开质心的两个距离被替换成一个两体间的分隔距离。因此，现在只须要讨论下列简单表式

$$I=\mu R_e^2 \tag{3.14}$$

这一结果的物理解释是：一个双原子分子的转动运动可以表示成一个单一的离坐标原点距离是固定 R_e 值的质量 μ 的转动。这一结果图示于图 3.2(b) 中。用来表示质量 μ 运动所须的两个自由度可以方便地选择球坐标系的两个角度 θ 和 ϕ。

例 3.4 计算 $^{12}C^{16}O$ 的 μ 和 I，已知 $R_e = 112.8$ pm。

$$m_C = \frac{12.000 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 1.993 \times 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$m_O = \frac{15.995 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 2.656 \times 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$\mu = \frac{(1.993 \times 10^{-26})(2.656 \times 10^{-26})}{(1.993 + 2.656) \times 10^{-26}} = 1.139 \times 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$I = \mu R_e^2 = (1.139 \times 10^{-26}\ \text{kg})(112.8 \times 10^{-12}\ \text{m})^2$$
$$= 1.449 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2$$

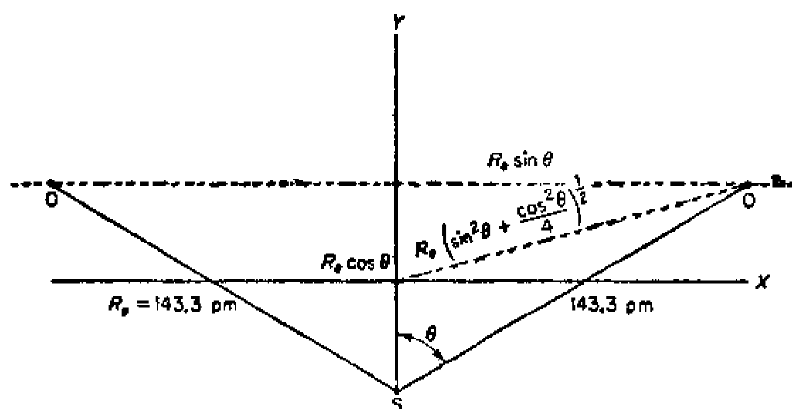
从图 3.2 可以看出：双原子分子（或任一线型多原子分子）只具有两个转动自由度。因为原子用点质量来代表，因此在式（3.7）中，离开 Z 轴的 $r_i's$ 全部都是零，所以 I_Z 等于零。

如果线型分子遵循经典力学，它具有转动能量 $\bar{\epsilon}_{x,r} = \bar{\epsilon}_{y,r} = \frac{1}{2} I \omega^2$，则在温度 T 时，它的总的平均转动能量是 $\bar{\epsilon}_r = \left(\frac{1}{2} kT\right)_x + \left(\frac{1}{2} kT\right)_y = kT$（这里不给证明，参阅 12.11 节）。注意平均转动能对每一个自由度都是 $\frac{1}{2} kT$，恰好和平动时一样。

非线型分子的转动能是

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2 + \frac{1}{2} I_C \omega_C^2 \tag{3.15}$$

其中三个 I 和三个 ω 的下标分别对应于三个互相垂直的转动轴，这三个转动轴称为主轴。找寻这些主轴的方法在第 12 章中讨论。



$\theta = 59°46.5'$，$\sin\theta = 0.864$，$\cos\theta = 0.503$

$R_e \cos\theta = 72.1$ pm，$R_e \sin\theta = 123.8$ pm

$$I_A = I_{XX} = 2\left(\frac{16 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}\right)(36.1 \times 10^{-12})^2 + \frac{32}{6.02 \times 10^{23}}(36.1 \times 10^{-12})^2$$
$$= 1.39 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2$$

$$I_B = I_{YY} = 2\left(\frac{16 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}\right)(123.8 \times 10^{-12})^2 = 8.15 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2$$

$$I_C = I_{ZZ} = \frac{32 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}(36.1 \times 10^{-12})^2 + 2\left(\frac{16 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}\right)(128.9 \times 10^{-12})^2$$
$$= 9.52 \times 10^{-46}\ \text{kg m}^2$$

图 3.3 计算 SO_2 的主转动惯量。SO_2 分子躺在纸平面上，z 轴垂直于此平面并通过质心。

图 3.3 中列出了一个典型的例子，三角形分子 SO_2。这个分子的形状和尺度已经由光谱方法测出（第 26 章）。在 SO_2 的场合下，选择主轴和找寻质心的问题是应用对称性来解决的。质心必躺在平分角 OSO 的轴（即，B 轴）上。因为硫原子的质量几乎等于二个氧原子质量的加和，所以质心必在硫原子和二个氧原子在 B 轴上投影点的中点处。这一问题的解示于图 3.3 中，图中还指出了有关转动惯量的轴。惯量 I_A、I_B 和 I_C 按前面的式 (3.7) 计算出。

转动的动能由式 (3.15) 给出。按经典力学，三个转动自由度中的每一个都具有平均能量 $\frac{1}{2}kT$。所以，一个非线型分子的平均转动能是

$$\bar{\epsilon}_r = 3\left(\frac{1}{2}kT\right) = \frac{3}{2}kT \qquad (3.16)$$

3.6 分子能量：振动

以图 3.4 中所示的双原子分子 CO 作为例子来讨论。原子间的 CO 键用一根假想的弹簧代表。如果弹簧从它的平衡位置 R_e 被拉伸开，随后又被释放，于是这两个原子将进行一种规则的振动运动。为了了解这一运动的性质，我们必须考察拉伸力和原子—原子间距离的关系。弹簧被拉伸得愈烈，它反抗进一步被拉开的力也愈烈。弹簧提供了一个恢复力 F，其作用是使弹簧回复到它的平衡位置 R_e。若弹簧不是被拉伸得太远，则这一恢复力的大小正比于位移 (Hooke 定律)：

$$F = -\kappa x \qquad (3.17)$$

这里 $x = R - R_e$，比例常数 κ 被称为*力常数*。弹簧愈硬，即化学键愈强，则力常数愈大。

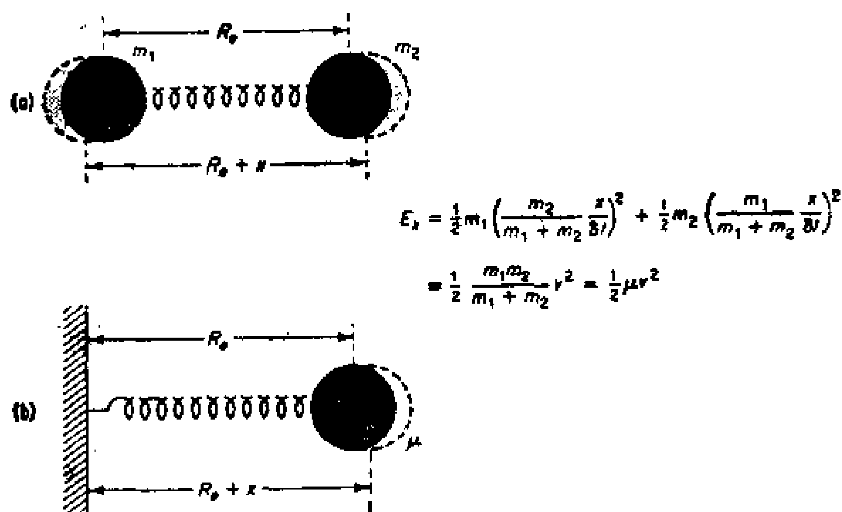


图 3.4 双原子分子（如 CO）的两种适于描述其振动运动的模型：(a) 质量 m_1、m_2，平衡核间距为 R_e 的二体模型；(b) 质量 μ，离一固定点距离为 R_e 的单体模型

按牛顿第二定律，力 = 质量 × 加速度。

$$F = ma = m\frac{d^2x}{dt^2} = -\kappa x \qquad (3.18)$$

最后两项构成了一个振动弹簧运动的微分方程，或更普遍地，任一简谐振子运动的微分方程。位移 x 随 t 的变化是一个正弦或余弦函数——所以用了术语简谐。

例3.5 用起始条件 $t=0$ 时、$x=0$ 和 $x=A$ 时、$\frac{dx}{dt}=0$，积分式(3.18)。

令 $v=\frac{dx}{dt}$，则 $\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{dv}{dt}=v\left(\frac{dv}{dx}\right)$，或(3.18)变为 $v\left(\frac{dv}{dx}\right)+\left(\frac{\kappa}{m}\right)x=0$，积分给出 $v^2+\left(\frac{\kappa}{m}\right)x^2=$常数。当 $x=A$，$v=0$，常数$=\left(\frac{\kappa}{m}\right)A^2$，则

$$v^2=\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=\frac{\kappa}{m}(A^2-x^2)$$

$$\frac{dx}{dt}=\left[\frac{\kappa}{m}(A^2-x^2)\right]^{1/2}$$

$$\frac{dx}{(A^2-x^2)^{1/2}}=\left(\frac{\kappa}{m}\right)^{1/2}dt$$

积分给出 $\sin^{-1}\left(\frac{x}{A}\right)=\left(\frac{\kappa}{m}\right)^{1/2}t+$常数。当 $t=0$ 时，$x=0$，常数$=0$。所以有 $x=A\sin\left(\frac{\kappa}{m}\right)^{1/2}t=A\sin 2\pi\nu t$，其中振动频率 $\nu=\left(\frac{1}{2\pi}\right)\left(\frac{\kappa}{m}\right)^{1/2}$。[为验证例3.5所得解，可以将它代回到式(3.18)中去。]

如果一个宏观弹簧被拉伸和释放，它的振动幅度将衰减，并且很快趋向于静止。大尺码运动的能量已经被弹簧内部以及弹簧和周围介质间的摩擦力的作用消耗掉。但这一能量并没有消失，而是引起弹簧及其环境温度的稍稍上升。这样，宏观运动就转化成了组成弹簧及其环境粒子的内部微观运动。但是对于一个孤立的振动着的分子，振荡一经开始，只要分子继续存在，就将持续下去，在分子中不存在摩擦力。如果分子不是孤立的，它就可以通过和其他分子或和电磁辐射相互作用而发射或吸收能量。

假设我们拉伸图3.4中的键，使它从平衡位置($R=R_e$)到 $R=R_e+A$ 或 $x=A$。在拉伸过程中的每一步 dx，作用到分子上的功等于力×位移$=F(x)dx$，其中力 F 本身又是 x 的函数。注意加到分子弹簧上的力与式(3.17)的恢复力正好相反。总共的力可经积分得到。它等于储存在被拉伸开分子中的势能

$$\epsilon_p=\int_0^A F(x)\,dx=\int_0^A \kappa x\,dx=\frac{1}{2}\kappa x^2\Big|_0^A=\frac{1}{2}\kappa A^2 \tag{3.19}$$

假设现在我们将弹簧在 $x=A$ 处释放。储存的势能转化为运动的动能。如图3.4所示

$$\epsilon_{k(\text{振动})}=\frac{1}{2}\mu v^2 \tag{3.20}$$

质量 μ 的速度逐步增加，直到达到一极大值为止，这时 μ 通过 $x=0$，$\epsilon_p=0$ 的平衡位置。在运动过程中的每一点，总能量是

$$\epsilon=\epsilon_p+\epsilon_k=\frac{1}{2}\kappa x^2+\frac{1}{2}\mu v^2=\frac{1}{2}\kappa A^2 \tag{3.21}$$

A 被称为是振动的振幅。

总能量 ϵ 恒为常数。当弹簧到达 $x=0$，其动量不断压弹簧直到被压缩弹簧的势能抽尽了所有运动的动能为止。这一点在 $R=R_e-A$ 或 $x=-A$ 时到达。接着运动倒转以完成一个简谐振荡的循环。

图 3.5 是振动着的分子的势能 $\epsilon_p=\frac{1}{2}\kappa x^2$ 随 x 而变动的曲线。这一抛物线显示了体系在运动过程中各点的势能。对每一 ϵ_p，动能 ϵ_k 可从式 (3.21) 算出。

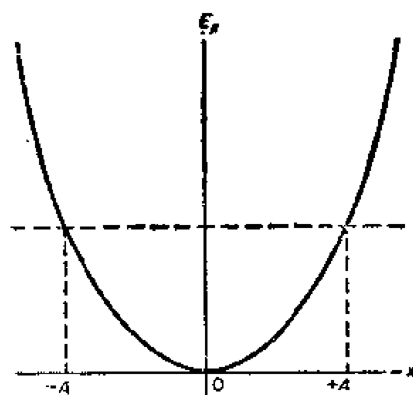


图 3.5 一维简谐振子的势能曲线 $E_p=\frac{1}{2}\kappa x^2$，其中 A 是某一振动的振幅

我们已经看到，一分子的每一平动或转动自由度，平均动能是 $\frac{1}{2}kT$。对每一振动自由度，动能和势能都对能量有贡献。按经典力学，每一振动有一平均动能 $\frac{1}{2}kT$ 和一平均势能 $\frac{1}{2}kT$，因此有一平均总能量 kT。这一经典行为只出现在高温时的分子振动。由于能量的量子化性质（在振动场合下它特别重要），每一振动自由度的平均能量远小于 kT。有关振动能这些事实的证明将在第 12 章中给出。

3.7 正则振动模

多原子分子的振动运动可能是复杂的。但是，若原子之间的力遵守 Hooke 定律，则运动恒能表为许多简单的简谐振动的迭加。这些简单的基本运动称为振动的正则模。在一指定的正则模 (i) 中，分子中的每一振动着的原子都以同一频率振动。

CO_2（线型）和 SO_2（非线型）的正则模例子出示在图 3.6 中。弯曲的 SO_2 分子有 $3N-6=3$ 个不同的正则模，每一模有特征频率（在不同化合物的分子中，频率具有不同的值）。线型 CO_2 分子有 $3N-5=4$ 个正值模。两个（ν_1 和 ν_2）对应于分子的伸展振动；另两个（ν_2 和 ν_{2b}）对应于分子的弯曲振动。这两种弯曲振动的差别只在于：一个在纸平面上振动，而另一个（标以 + 和 −）在垂直于纸平面的平面上振动。从对称性考虑，这两种振动必具相同频率。

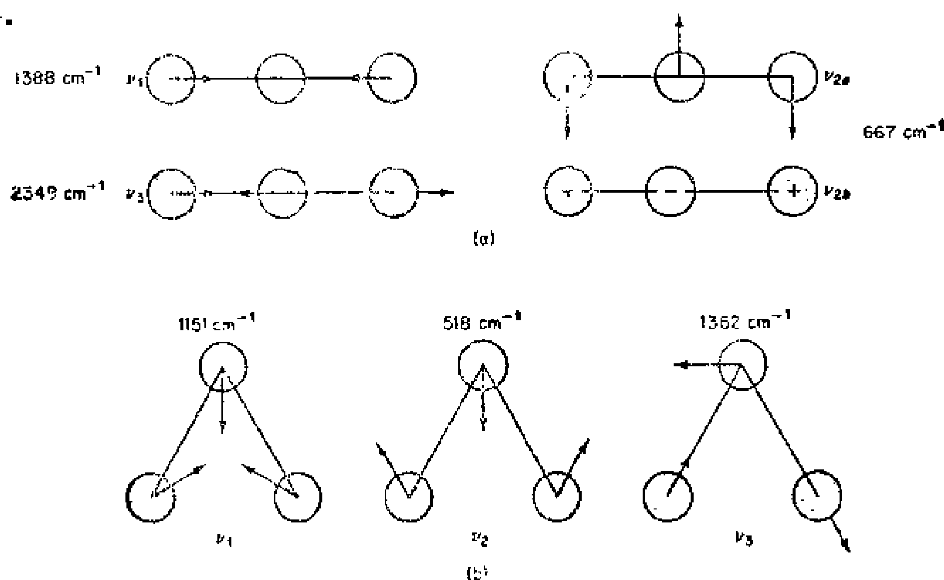


图 3.6 振动的正则模：(a) CO_2（线型）；(b) SO_2（非线型）。
箭号代表在纸平面上的位移；+、− 代表垂直于纸平面的位移

将多原子振动分解成正则模这一方法使化学家的工作容易许多。幸运地，分子振动近乎是简谐的，所以作为一个良好的近似，这些模中的能量可以分开来处理。因此，多原子分子的总振动能量就是分别在分子的 $3N-5$ 个振动（线型分子）或 $3N-6$ 个振动（非线型分子）中的能量的加和。每一振动模可望对经典分子能量的贡献为 $kT\left(\frac{1}{2}kT\text{ 为动能，}\frac{1}{2}kT\text{ 为势能}\right)$。

3.8 能量的经典均分

我们的关于分子能量的讨论可总结如下：在经典分子中，平均分子能量是若干能量项 $\frac{1}{2}kT$ 的加和，每一能量项 $\frac{1}{2}kT$ 对应于经典能量表式中一个平方项。例如对一双原子分子，由于平动有三个平方项，$\frac{1}{2}mu^2$，$\frac{1}{2}mv^2$，$\frac{1}{2}mw^2$，所以平动对总能量的贡献是 $\frac{3}{2}kT$。因为每一转动有一个平方项 $\frac{1}{2}I\omega^2$，所以两个转动对总能量的贡献是 kT。最后，因为振动能本身包含两个平方项［式(3.21)］，所以振动对总能量的贡献为 kT。于是，这定理得出：双原子分子的经典内能应为

$$\bar{\epsilon}=\bar{\epsilon}_t+\bar{\epsilon}_r+\bar{\epsilon}_v=\frac{3}{2}kT+kT+kT=\frac{7}{2}RT$$

对于每摩尔能量，可用 $R=Lk$ 代替 Boltzmann 常数，得到 $U_m=\frac{7}{2}RT$。

表 3.1 总结了线型和非线型分子的平均经典能量。若分子行为遵循牛顿力学，这些就是我们应该观察到的能量。

表 3.1 能量的经典均分

	线型分子		非线型分子	
	自由度	平均经典能量	自由度	平均经典能量
平动	3	$\frac{3}{2}kT$	3	$\frac{3}{2}kT$
转动	2	$\frac{2}{2}kT$	3	$\frac{3}{2}kT$
振动	$3N-5$	$(3N-5)kT$	$3N-6$	$(3N-6)kT$

例 3.6 按经典能量均分定理，分子 C_2H_6 的平均能量是多少？

C_2H_6 有 $N=8$ 个原子和 $3N=24$ 个自由度。有 3 个平动，3 个转动(非线型分子)和 $3N-6=18$ 个振动自由度。因此

$$\bar{\epsilon}=3\left(\frac{1}{2}kT\right)+3\left(\frac{1}{2}kT\right)+18(kT)=21\,kT.$$

3.9 恒容热容：平均分子能量的实验测量

我们怎样来验证前几节中所列分子能量的概念和模型呢？乙烷分子的能量是否确为

21 kT 呢？对这一问题，有几种解法。例如分子的转动和振动能量可用光谱方法测量，如第 26 章所述。分子的平动能可用分子束实验测定或用精细光谱效应来测定。

测定气体热容提供了另一条途径。本章中，我们已经看到气体的内能 U 是怎样包含在气体分子的不同运动中的。虽然测量分子的平均能含是困难的，但测量一物质的温度因能量加入其中而发生变化则相对讲是容易的。所有在体积保持不变时加入到一物质中的能量必用于增加物质的内能 U。加入能量 ΔU 和温度增加 ΔT 之比计量了称之为物质热容的值。一物质的热容是它储存能量的容量。

我们测量对一热容量热计输入的能量及量热计因此升高的温度值。图 3.7 示出了这一仪器的示意图。一封闭的绝缘容器配备以 (1) 一能通电加热的内部线圈，(2) 一些能测量线圈周围液体温度的装置（例如热电偶）。容器中装着被研究的物质。于是将加热线圈与一电源接通。送入体系的电能为 I^2Rt，其中 I 是恒电流，R 是线圈电阻，t 是电流流通的时间。升高的温度经测定为 ΔT。这能量的部分是用来增加样品的内能 ΔU，部分是用来升高量热计本身的温度。后一数值可用空白量热计进行实验而得到。于是，就可能测量样品内能的增加，并具有显著的精度。[若一6.00 V 电压驱动一0.200 A 电流经时间 1.00 min，计算输入到量热计的电能值。]

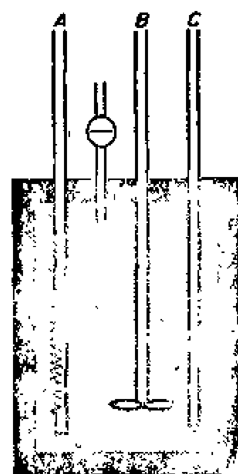


图 3.7 热容量热计的主要部件：(A) 加热线圈；(B) 搅拌器；(C) 测量温度的热电偶。量热计的壁对热传递有良好的绝缘性

若温度变化值不大，则两个量 ΔU 和 ΔT 是互成正比的：$\Delta U=C\Delta T$。比例常数 C 就是热容。实际上，因为 C 本身是 T 的函数，所以比例 $\dfrac{\Delta U}{\Delta T}$ 当 ΔT 取极限小值时的值被定义为热容：

$$\lim_{\Delta T\to 0}\frac{\Delta U}{\Delta T}=C \tag{3.22}$$

这一极限值，可用实验测定，记为 $C=\dfrac{dU}{dT}$。

我们要强调下述条件：测量是样品处在恒容条件下进行的，这样样品在温度升高时，不会因体积膨胀而须要能量将环境推回。因为气体体积随温度的变化大，所以这条件对气体尤为重要。因此，我们规定了在恒容时的一个特殊类型的热容，即 C_V，这一符号的偏微分定义为

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3.23}$$

这一符号说明：C_V 计量了当体系的一个变量（体积 V）保持常数时，内能 U 是怎样随温度 T 而变化的。因此 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 代表了一个建立在确定实验操作上的物理概念。热容的 SI 单位为 JK^{-1}。

注意 C_V 是一个外延量；即它与物质的数量有关。将物质的量翻一倍，则 C_V 值也翻一倍。为得到一个是物质的特征量，我们取一摩尔的 C_V 值，即 C_V/n，其单位为 $JK^{-1}\,mol^{-1}$。

历史上，热容概念与热概念相关连。这样，上述实验就要按以下方式描述：在电阻丝中，电能 I^2Rt 转化为热，热再从电热丝上转入周围介质， 那里它升高了量热计中所含物质的温度。

热容 C_V 是如何告诉我们有关内能 U 的情况的呢？这是通过它与 U 的内在联系，即其定义式（3.23）而做到的。热容计量了一物质当其温度升高时储存能量的容量。例如，考虑用经典能量均分定理计算的乙烷的内能。从例 3.6，对 n 摩尔乙烷， 预示的能量是 $U=21nRT$。所以，预示的热容是

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial[21nRT]}{\partial T}\right)_V=21nR \quad 或 \quad \frac{C_V}{nR}=21$$

因此，测定了 C_V 将告诉我们理论关于能量的预言是否正确。预言的 $C_V=21nR$ 与温度无关。

3.10 气体的实验 C_V 值

当气体在恒容时温度增加了，气体将得到能量 U 以增加其分子的平动、转动和振动运动的能量。单位温度增加值所得到的能量就是 C_V。不同气体的实验 C_V 数据列在表 3.2 中。注意 $\frac{C_V}{nR}$ 是一无量纲的数。

表 3.2 气体的热容 $\frac{C_V}{nR}$

气体	经典值	在温度 T(K) 时的观察值					
		298.15	400	600	800	1000	1500
He	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500
H_2	3.500	2.466	2.510	2.527	2.562	2.633	2.882
O_2	3.500	[illegible]	2.621	2.860	[illegible]	3.195	3.398
Cl_2	3.500	3.071	2.346	[illegible]	3.475	3.511	3.571
N_2	3.500	2.503	2.519	[illegible]	2.781	2.934	3.192
H_2O	6.000	3.037	3.119	3.365	3.652	3.956	4.651
CO_2	6.500	3.465	3.970	4.691	5.185	5.530	6.020

分子运动的经典力学和能量均分原理解释这些数值的好坏情况如何呢？惰性气体，He，Ne，Ar 等，均有 $\frac{C_V}{nR}=1.500$，并与 T 无关。例如，看表 3.2 中的 He 的值。这些气体是单原子的，所以它们有三个平动自由度，但没有转动或振动自由度。因此，预言的平均能量对每一分子是 $\bar{\epsilon}=\frac{3}{2}kT$，或对每摩尔是 $U=\frac{3}{2}RT$。预言的热容是 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}nR$ 或 $\frac{C_V}{nR}=\frac{3}{2}$。这些值都与观察值严格符合。对于平动运动，实验结果和经典理论的一致性十分理想。

对双原子分子和多原子分子，情况发生戏剧性的变化。除了 Cl_2 在很高温度时外，表 3.2 中的实验热容都低于理论值。此外，热容还与温度有关。

对所有双原子分子，经典理论预言 $\frac{C_V}{nR}=3.50$，并与温度无关。N_2，O_2，H_2 的实验

数据指出 $\frac{C_V}{nR}$ 在室温时约为 2.50. 只有在较高温度时，C_V 才趋近于预言值. 一种可能的解释是：只有平动和转动自由度能得到它们的均分的能量量子，给出 $\frac{C_V}{nR}=\frac{3}{2}+\frac{2}{2}=\frac{5}{2}$. 这一解释从表 3.2 中有关 H_2O 和 CO_2 的数值得到进一步的支持. 它们在低温时近似为 $\frac{C_V}{nR}=3$，也是只出现平动和转动时预期值. 乙烷在 100 K 时，$\frac{C_V}{nR}=3.35$，与经典预言值 21 大相径庭.

这样，就从这些 C_V 的测量中找到了证明：分子的行为并不完全与经典力学预言的一致. 特别是振动能表现出只在较高温度时才参与能量均分. 换言之，数据支持下述论点：分子在普通温度时不能将加入的能量储存到振动模中，而只能在高温时做到这一点. 量子论的发展表明这一解释是正确的并导致计算所得的气体的 C_V 值与实验数据精确符合. [你能提出任一理由解释为什么 Cl_2 在 1000 K 时的 $\frac{C_V}{nR}$ 值实际上高于经典值吗？]

习　题

1. 1.00 mol 正辛烷燃烧释放出的能量为 5450 kJ. 计算 10^3 kg 正辛烷燃烧后质量的减少 Δm.
2. 计算线型分子乙炔 C_2H_2 和非线型分子苯 C_6H_6 的经典 C_V（以能量均分原理为基础）.
3. 从表 3.2 中的 C_V 值，计算必须加入到一摩尔氦中的内能值以使其温度从 300K 升到 1000 K.
4. 对 1 mol H_2 和 1 mol CO_2，重复题 3 的计算. 可应用粗略的图解积分.
5. 若 O—H 核间距为 96.0 pm，HOH 键角为 105°，定出 H_2O 分子中质心的位置.
6. P_4 是四面体分子，P—P 键长为 221 pm，定出 P_4 分子的质心位置并计算其转动惯量.
7. 一热绝缘的恒容热容量热计在 298.15 K 时装有 20.950 g 液体苯. 在电阻为 5.27 Ω 的内电阻丝上通以 0.125 A 的电流 10.0 min. 最终温度为 299.04 K，若量热计的有效热容是 35.0 JK^{-1}，求苯每摩尔的 C_V 值?
8. 在一与题 7 类似但尺码不同的量热计中，对其中的 32.07 g 液体苯在 298.15 K 时输入能量 72.0J，产生 $\Delta T=1.09$ K. 当量热计在 298.15 K 充以 30.0 g 正辛烷时，输入 61.5 J 的能量给出同一 ΔT. 计算正辛烷的摩尔热容 C_V.
9. 计算 $R_e=112.8$ pm 的 $^{13}C^{18}O$ 的折合质量 μ 和转动惯量 I. 将计算结果与例 3、4 进行比较。
10. 单原子固体的状态方程为

$$PV+nf\left(\frac{V}{n}\right)=BU$$

其中 B 是一常数，f 是摩尔体积的某种函数. 证明

$$B=\alpha V/\beta C_V$$

（α 是热膨胀系数，β 是等温压缩系数）。这是固态研究中应用的 Gruneisen 方程.

11. 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V=\beta C_V/\alpha$. 对于水，在 20°C 时，$\alpha=206.6\times10^{-6}\ K^{-1}$，$\beta=45.9\times10^{-11}\ Pa^{-1}$，$C_V=4.184\ JK^{-1}g^{-1}$. 计算 1 kg 水在 20°C 从 10^2 到 10^4 kPa 等温压缩的 ΔU.
12. CH 基中的 CH 键的力常数为 $4.490\times10^2\ Nm^{-1}$. 计算其基本振动频率. 在 CD 基中，频率应为多少?
13. NaCl 分子中的键长为 251 pm，它的转动惯量是多少?

14. CH 中的键长为 112 pm，假定它是一个简谐振子，计算拉伸或压缩键长 10% 所须能量（参见题 12）。

15. F_2 的基本振动频率是 2.67×10^{13} Hz，$R_e = 141.8$ pm；Cl_2 的基本振动频率是 1.69×10^{13} Hz，$R_e = 198$ pm。用简谐振子模型，画出这两种分子的势能 $U(R)$ 曲线（在同一坐标纸上）。

第 4 章　分子的量子能级

牛顿经典力学完全适合描述大尺码客体在速度比光速足够低时的运动。它将能量作为一种连续变量处理，这与我们观察下落石块和行星运动的规律相协调。但当我们试图用经典力学描述例如原子和分子等小质量世界时，该理论遭到了失败。在第三章中我们关于热容的讨论表明了：经典力学的失败有时是很明显的。在其他情况下，必须更加小心。例如，用经典力学处理分子平动时预言的平动热容与实验精确符合。但在某些场合，即使平动能也并不遵循经典力学——金属中的电子是一著名的例子。

应用于分子世界的理论力学称为*量子力学*或*波动力学*。它和经典力学的一个主要区别是：能量不再是连续的变量，而通常显示为分立的包或*量子*。关于量子化的基础将在后面几章中讨论。这里我们提出有关分立分子能级的一些事实。我们将通过回顾光的一些性质来展开讨论。

4.1　电磁辐射：粒子和波

在光的历史上，粒子理论和波动理论一直竞争统治地位，直到最后达到一种合成方案，它容许两种表象同时起一种互补作用。一束光是一束称为*光子*的粒子流。一束光同时也是一在空间像波运动一样移动着的电磁场（图4.1）。光子的能量 ϵ 和电磁波的频率 ν 由下式

$$\epsilon = h\nu \tag{4.1}$$

相联系。这一关系式是 1900 年 Max Planck 所发现。Planck 常数 h 的量纲是能量×时间（一个称为*作用*的量）。在 SI 单位中，$h=6.626\times10^{-34}$ Js。

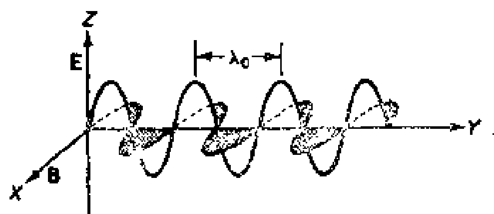


图 4.1　在某一时间瞬间时的平面电磁辐射波。磁感应强度 B 在 XY 平面，电场强度 E 在 YZ 平面。在真空中，频率 $\nu=\frac{c}{\lambda_0}$，其中 λ_0 是波长，c 是速度

光在真空中传递的速度为 $c=2.998\times10^8\text{ms}^{-1}$。这速度测量的历史一直上溯到 17 世纪，现在知道它的值具有的精度约为 $1/10^7$。〔在 298 K 时，光 ($\lambda=600$ *nm*) 通过 (*a*) 空气 (*b*) 水的速度是多少？〕

频率 ν，波长 λ 和速度 c 间的关系式是

$$\nu = c(1/\lambda) = c\tilde{\nu} \tag{4.2}$$

量 $\frac{1}{\lambda}=\tilde{\nu}$ 称为*波数*。在非 *SI* 单位中，几乎大家都给波数以单位 cm^{-1}。

光子没有静止质量，其能量 ϵ 和质量由 Einstein 方程

$$\epsilon = mc^2 \tag{4.3}$$

相连系。这一方程将光子的能量与光子的力学性质质量与速度结合了起来。Planck 方程

$\epsilon=h\nu$ 则将光子的能量和光子的波性质——频率联系了起来。将这两方程合起来，给出 $h\nu=mc^2$，或取 $\lambda=c/\nu$，有：$\lambda=h/mc$。这一方程联系了光子的波性质 (λ) 和粒子性质 (mc)。

乘积 mc 是光子动量 p 的大小。因此有

$$\lambda=h/p \tag{4.4}$$

正像气体分子碰撞器壁时，由于它们向器壁传送动量，对器壁施加压力，光子与物质碰撞时，也将施加辐射压力。辐射压力推动星际尘云在宇宙太空中运动。

4.2 光谱学：分子能级的实验观

光的粒子和波动性质都为光与原子和分子的相互作用研究所揭示。波动性质最常用来解释光的散射，而粒子性质则用来解释吸收和发射。测量辐射的吸收和发射是最广泛应用的方法以测定原子与分子的能级。

研究辐射和物质间相互作用的学科称为*光谱学*。它的重要产物是*光谱*，这是光的发射、吸收或散射与其频率 ν 间函数关系的一种表象。分子光谱覆盖了一宽广的频率范围，从软 X 射线的高频 ($\nu\approx10^{6}\ s^{-1}$ 或 Hz) 到无线电波的低频 ($\nu=10^{8}$ Hz)。可见光只占据了 $4.3\times10^{14}\sim7.5\times10^{4}$ Hz 的小区域，不过我们将紫外或红外辐射也看作为光，尽管我们不能看到这些辐射。光谱波长的范围从约 10^{-8} m（软 X 射线）到约 3 m（无线电波），其中可见光的范围约 $4\times10^{-7}\sim7\times10^{-7}$ m。表 26.1 中列出了研究不同原子和分子性质所用的波长。作为比较，记住原子半径或分子键长的数量级是 10^{-10} m。

分子吸收或发射能量只以称之为*光子*的分立的量或包进行。关于原子或分子光谱的关键事实是：为一原子或一分子吸收或发射辐射只能发生在辐射量子的能量等于原子或分子中的二能级间能量差 $\Delta\epsilon$ 时。（对于实际发生吸收或发射，这条件是必要的。但还有其他条件也须满足）。于是

$$\Delta\epsilon=\epsilon_2-\epsilon_1=h\nu \tag{4.5}$$

不管是给出或获得能量量子，原子或分子都必须发生从一确定能级 ϵ_1 到另一能级 ϵ_2 的跃迁。量子化并不限于因电磁辐射而产生的能量传递。它同样适用于一对分子间在碰撞时的能量传递，也适用于一物体被放在恒温槽中或在一量热计中被一电阻丝所加热时能量向该物体的传递。分子只能存在于确定的分立能量状态。介于这些状态之间的能级是完全不允许存在的。

4.3 一个例子：CO的光谱

图 4.2 中的一氧化碳气体光谱可用来说明光与分子间的量子化相互作用。图形表明在红外区 CO 只在一段小的频率范围内吸收光。先讨论图中 (a) 部分的吸收。在靠近 $\nu=6.4\times10^{13}$ Hz 或波长 $\lambda=4.7\ \mu m$ 处，有一明显吸收 CO 区域或带。这一吸收使 CO 的振动能增加。从这一事实可得到 CO 的两个振动能级间的分隔为

$$\begin{aligned}\epsilon_2-\epsilon_1=\Delta\epsilon_v=h\nu&=(6.63\times10^{-34}\ Js)(6.4\times10^{13}\ s^{-1})\\&=4.2\times10^{-20}\ J\end{aligned}$$

注意能量高于或低于这一数值的区域实质上无吸收，这些区域的光子能量并不与 CO 分子

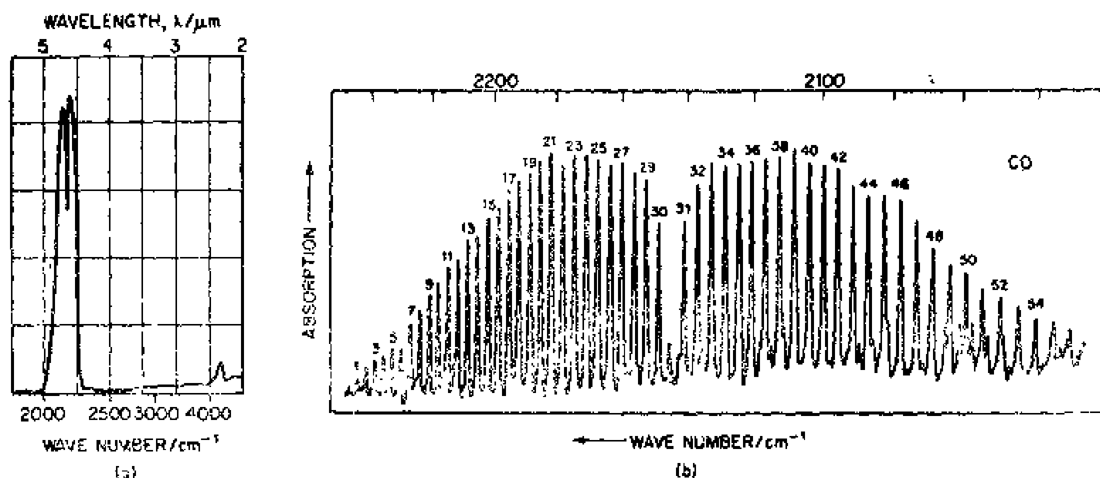


图 4.2 CO气体在红外区的振-转吸收带：(a) 低分辨率时的光谱，示出两个吸收区；(b) 较强的吸收带，在分辨率足够高时，可以看到转动结构〔Pure Appl. Chem. 1, 537 (1961)〕

中任两能级间的差相对应，因此，无吸收。

在靠近 $\nu=12.8\times10^{13}$ Hz 或约 $\lambda=2.3$ μm 处发生一弱吸收。这一区域相当于强吸收带光子能量的二倍，表明 CO 中另一对振动能级的能量差约为 8.4×10^{-20} J。

图 4.2 (b) 中的在较高分辨率考察下的 4.7 μm 带揭示了精细细节的一种美妙的规律性。这种面貌的产生是因为光吸收时振动能量的较大变化，会引起分子转动能量发生小的改变。从这光谱中出现许多线可以说与振动一样转动也是量子化的。量子化性质以及对这光谱精细结构的了解将在本章后面讨论分子转动能量的量子力学表式时介绍。

图 4.2 中的吸收改变 CO 的振动和转动能量，但它们并不影响平动能量。它们也不影响电子能量，即不影响 CO 分子中由电子的位置和运动所联系的能量。若我们在微波区域 ($\nu\approx10^{11}$ Hz) 找寻，我们会找到一种吸收，它只增加 CO 的转动能量。一种主要改变 CO 电子能量的吸收可在相对高频的紫外区 ($\nu\approx10^{15}$ Hz) 找到。

我们现在来讨论由量子力学所预言的分子能级。这些预言已经重复地为诸如图 4.2 中所示光谱的分析结果所证实。

4.4 物质的波性质

在 4.1 节中，我们描述了光的二重波-粒性质。1923 年，这一概念为法国物理学家 Louis de Broglie 推广到电子、质子、中子、原子和分子等实物粒子。他假设：关系式[式(4.4)] $\lambda=\dfrac{h}{p}$ 不仅适用于光子，而且能适用于所有粒子。对于以小于光速运动的粒子，动量的数值是 $p=mv$，其中 v 是粒子的速度。应用类比，从式 (4.4)，得对任一实物粒子，有

$$\lambda=\frac{h}{mv} \tag{4.6}$$

de Broglie 关系式 (4.6) 是物理世界观念上波-粒二象性的一种表达形式。它关连了一个客体的波性质（其波长 λ）和力学性质（其动量的数值 mv）。

例 4.1 一电子在一电场中加速到速度为 $1.00 \times 10^6\ \mathrm{ms^{-1}}$. 这电子的波长是多少?

电子的质量是 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$, 由式 (4.6), 得

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js}}{(9.11 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg})(1.00 \times 10^6\ \mathrm{ms^{-1}})} = 728 \times 10^{-12}\ \mathrm{m} = 728\ \mathrm{pm}$$

例 4.1 中电子的波长和分子或晶体中原子间的距离具相同的数量级. 所以可预言: 电子束在通过物质如气体、液体或固体时将产生衍射效应. 图 4.3 是一衍射图像, 得自一束电子通过一金箔并用一垂直于电子束方向的照相板记录撞击照相板电子的位置的结果. 这种衍射图像提供了电子的波性质的实验证明. 若我们知道固体金中原子间的距离, 则分析衍射极值间的间隔值就可以算出电子的波长. 实验的 λ 值与式 (4.6) 的 λ 值符合得很理想.

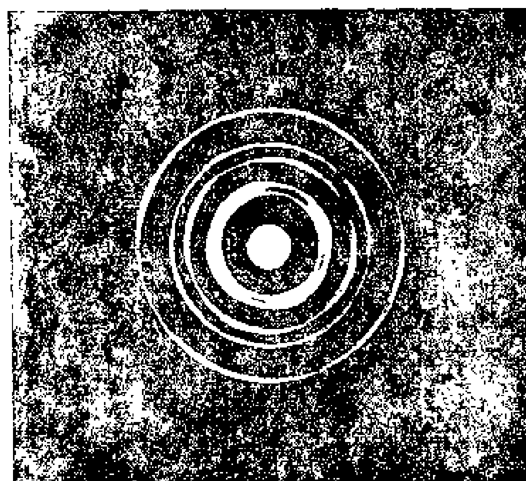


图 4.3 首先记明电子波动性质的电子衍射图像之一, G. P. Thomson (1928) 从金箔所得结果

电子和质子等带电粒子束能为适当放置的电场和磁场所组成的透镜所聚焦. 电子显微镜就是凭借电子束而被广泛用于检验材料精细结构. 图 4.4 是用电子显微镜得到的一晶体中分子的图像, 它是电子具波性质的一个很好的证明.

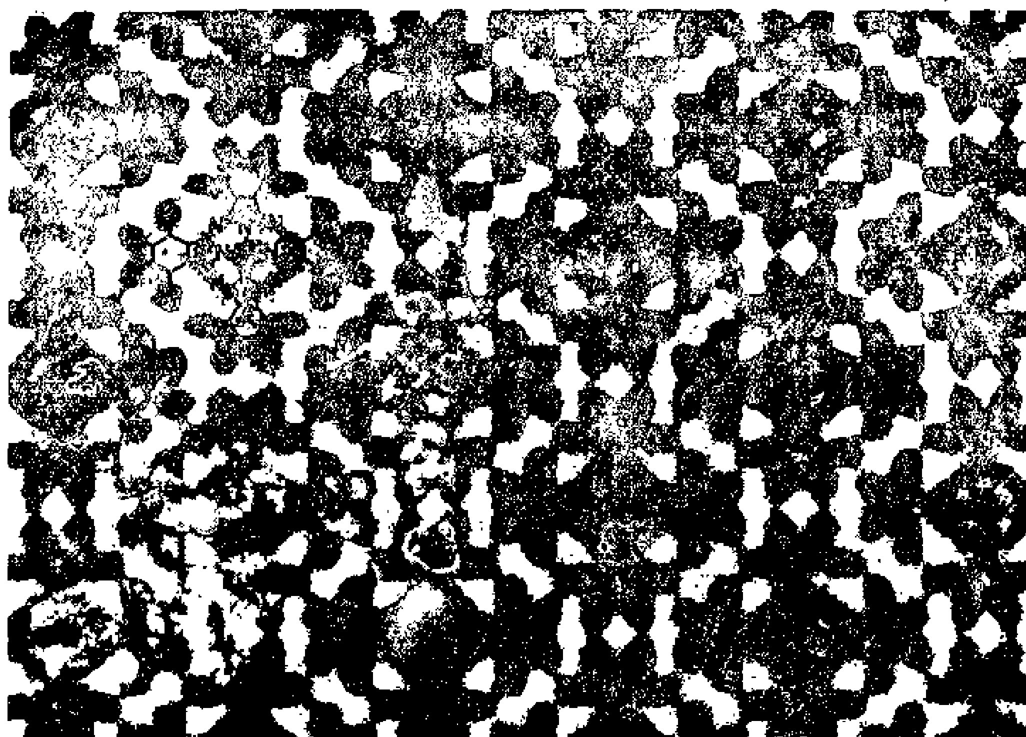


图 4.4 晶体中 Copper Phthalocyanme Chloride 分子的电子显微镜图 [N. Uyeda. 京都大学化学研究学院]

4.5 平动能

平动动能同样具有分立的能级，但这些能级的间隔是这样小，所以实际上平动能可以看作是连续的. 尽管这样，平动能级的理论，由于它有助于了解能量量子化的波动力学基础，还是有意义和重要的.

粒子允许能级只限于某些分立值是与粒子的波性质紧密关连的. 讨论一个一维平动运动的例子，如图 4.5 所示。一粒子被限止在两个固定在 $x=0$ 和 $x=a$ 处的位垒间运动. 当我们考虑粒子的波的一面时，代表粒子的波的振幅必须在 $x=0$ 和 $x=a$ 点为零，这是因为粒子不能穿透到这些点的外部范围中去. 一种按这一方式被限制在空间一定区域中的波，称为驻波. 对于一驻波，只有一定的分立波长才是允许的. 在本场合下，必要条件是 $a=n\left(\frac{\lambda}{2}\right)$，其中 n 是任意整数. 整数个半波长一定满足 $x=0$ 和 $x=a$. 数 n 称为量子数. 它可以取值 $n=1, 2, 3\cdots$ 这一要求允许粒子与一限制在 $0<x<a$ 中的驻波相结合. 若此要求不满足，则不存在驻波.

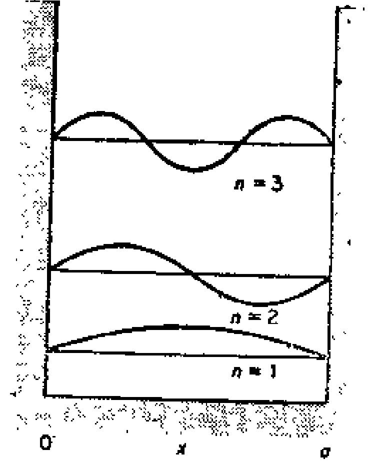


图 4.5 用波表示一粒子在固定位垒间的一维运动

一个一维的并限在一定范围内运动的粒子必具有一由满足条件 $n\left(\frac{\lambda}{2}\right)=a$ 的某一 n 值所确定的波长. 从式 (4.6)，$\lambda=\frac{h}{mv}$，因此 $\frac{nh}{mv}=2a$，粒子的速度值限于 $v=\frac{nh}{2ma}$. 所以允许的动能 ϵ_k 与平动量子数 n 的平方有关

$$\epsilon_k=\frac{1}{2}mv^2=\frac{n^2h^2}{8ma^2} \tag{4.7}$$

相应的限在一边长为 a、b、c 的直角箱中运动粒于的公式很易从量子力学导出(见第 20 章). 其结果为

$$\epsilon_k=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right) \tag{4.8}$$

因为三维的平动运动有三个自由度，须要三个量子数 n_1，n_2，n_3 来确定允许的能级. 量子数可取任一整数值. 若 $a=b=c$，容器是一立方体，允许的能级是 $\epsilon_k=\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)(n_1^2+n_2^2+n_3^2)$. 立方箱的体积是 $V=a^3$，所以

$$\epsilon_k=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2+n_2^2+n_3^2) \tag{4.9}$$

注意随着体积增大，能级的间隔在减小. 在体积变为无限大的极限时，允许能级间的间隔变为零，于是能量连续变化而不以量子跳跃. 换言之，当粒子不限于一有限的空间中时，它遵循着经典行为. 是粒子被限制于一有限的体积中才导致量子化能级. 量子化是粒子有波动性质以及只有合适波长的驻波才能存在任一有限空间这一要求的必然结果.

三维势箱的最低容许能态记为 (111)，即 $n_1=n_2=n_3=1$. [量子数中的任一个能量可以是零吗?] 下一个态是 (211)，但对立方势箱，有三个态具相同能量，它们是 (211)，

(121) 和 (112). 这一能级称为有统计权重或简并度 $g=3$. 注意这里是说能级而不是说态有简并度. 一个能级的简并度是严格具有该能量的量子态的数目. 在后面关于平均分子性质的计算中, 能级简并度有重要的影响. [整 (123) 的 g 是多少?]

例 4.2 在第 3 章中我们看到, 按经典力学预示, 一分子的平均平动能是 $\frac{3}{2}kT$. 在 300 K 和 1 L 体积中 O_2 能级的平均量子数应为多少才对应这一能量?

假定 $n_1^2+n_2^2+n_3^2=3n^2$, 这样我们可能估计出一个平均量子数. 从式 (4.9)

$$\epsilon_t=\frac{3}{2}kT=3\frac{h^2n^2}{8mV^{2/3}}$$

$$n^2=4kT\cdot\frac{mV^{2/3}}{h^2}=\frac{(4)(1.4\times10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}})(300\ \mathrm{K})(5.3\times10^{-26}\ \mathrm{kg})(10^{-3}\ \mathrm{m^3})^{2/3}}{(6.6\times10^{-34}\ \mathrm{Js})^2}$$

$n\approx4.5\times10^9$

例 4.3 在 1.0 L 体积中, O_2 分子的最低允许平动能是多少?

从式 (4.9), 并令 $n_1=n_2=n_3=1$

$$\epsilon_t(111)=\frac{(6.6\times10^{-34}\ \mathrm{JS})^2(1+1+1)}{(8)(5.3\times10^{-26}\ \mathrm{kg})(1.0\times10^{-3}\ \mathrm{m^3})^{2/3}}$$
$$=3.1\times10^{-40}\ \mathrm{J}$$

(记住 J 是 $\mathrm{kgm^2s^{-2}}$)

请特别注意上二例中算出的数字的值. 平均热能分子的平动量子数为 10^9 数量级. 平均动能 $\frac{3}{2}kT$ 在 300 K 时为 6×10^{-21} J. 所以每一能级的平均能量约为 $\frac{10^{-20}}{10^9}=10^{-29}$ J. 和 kT 相比, 平动量子极小. 结果, 分子用了许多紧靠在一起的平动能级, 而能量的分立或量子化特征通常不能被检测出. 所以, 平动能表现出是连续的值, 就像经典力学所要求的那样. 在第 3 章中我们看到测量的平动热容 (例如, 单原子气体的热容) 与经典预言值每摩尔 $\frac{3}{2}R$ 精确一致.

平动能的这种经典行为是下列普遍规则的一个例子: *量子力学在大量子数极限情况下给出的结果相当于经典力学的结果*。经典力学, 在一种意义上讲, 是量子力学应用于大量子数时的特殊情况. 在这种极限条件下, 从量子力学中出现的经典行为称为*对应原理*.

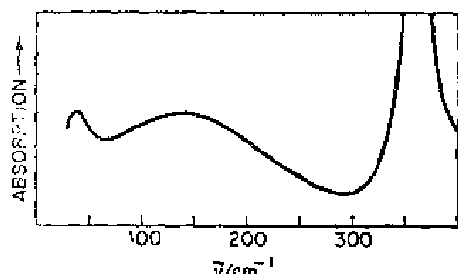


图 4.6 90 K 时收集在液氩中的孤立 H_2 分子的吸收谱. 吸收带是由于吸收辐射到 H_2 的平动运动而产生. [M.O. Pulanin 和 M.V. Tonkov. Phys. Lett. A26 120 (1968)]

量子化的平动能可从特殊条件下得到的红外光谱中观察到. 研究下置分子于低量子数能级的必须因子是有益的, 因为这样量子行为才可能检测出. 式 (4.9) 表明: 当粒子质量和可活动的体积都小时, 能级间才会出现大的间隔. 在第 3 章中, 我们又知道在低温时, 平均分子能量才低. 因此, 我们须要检测的应是小分子于低温时在一小体积中的行为. 氢是一种逻辑的选择. 小体积可借捕集一 H_2

分子于一低温液体的溶剂空穴而得到。在这些条件下，可以观察到 H_2 从一个平动能级向另一平动能级的跃迁，同时吸收远红外区的光（$\nu=6\times10^{12}$ Hz 或 $\lambda=50\ \mu m$）。图 4.6 列出了在 90 K 时捕集在液氩溶剂笼中的孤立的 H_2 的吸收谱。

4.6 用波数计量分子能级

SI 单位中的焦耳可用来作为分子量子能级的能量单位，但在光谱学中用得更普遍的是另一量，称为波数 $\tilde{\nu}=\lambda^{-1}$，以 cm^{-1} 为单位。在辐射的吸收或发射中的光子能量等于一对分子能级的间隔，$h\nu=\epsilon_2-\epsilon_1=\Delta\epsilon$。波长 λ 比光子频率 ν 要容易测量得多。因 $\nu=c/\lambda$，其中 c 是真空中的光速，于是有 $\Delta\epsilon=h\nu=hc\left(\frac{1}{\lambda}\right)=h\tilde{\nu}$。因此，波数 $\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda}$ 正比于能量量子 $\Delta\epsilon$，比例因子为 hc。焦耳和 cm^{-1} 间的转换式是

（能量以 J 为单位）=（1.986×10^{-23} J cm）（波数以 cm^{-1} 为单位）

频率的光谱学单位，赫兹（Hz），等于每秒一周（s^{-1}），是由 1888 年 Karslsruhe 技术学院首先用实验证实电磁波存在的 Heinrich Hertz 的名字而命名的。

4.7 转动能

双原子分子的经典转动运动在 3.5 节中讨论过。现在让我们讨论这些能级是怎样受制于波动力学要求的。图 4.7 用图形表示出与一折合质量为 μ，离原点为一固定距离 r 的粒子所允许的转动相关连的波。这分子的转动惯量是 $I=\mu r^2$。若 v 是 μ 的线速度值，则角速度 $\omega=\frac{v}{r}$，而动能是 $\epsilon_t=\frac{1}{2}\mu v^2=\frac{1}{2}I\omega^2$。

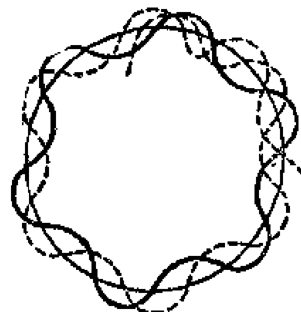


图 4.7　代表一转动粒子的驻波模型。除非 $n\lambda=2\pi r$，波将因干涉而被破坏（虚线）

转动粒子的驻波图形要求整数 (J) 个波刚好嵌入它轨道的圆周 ($2\pi r$) 上。即要求 $J\lambda=2\pi r$ 或 $\lambda=\frac{2\pi r}{J}$。J 就是*转动量子数*；它能有值 $J=0,1,2,\cdots$ 从 de Broglie 关系式，$\lambda=\frac{h}{\mu v}$，有 $v=\frac{hJ}{2\pi\mu r}$ 和 $\frac{1}{2}\mu v^2=\epsilon_r=\frac{J^2h^2}{8\pi^2 I}$。[为什么 J 能等于零，而 n 不可以？]

图 4.7 所表示的转动限于二维。实际分子可在三维空间中转动。代替 J^2，在能量表式中正确的因子应是 $J(J+1)$。因此，允许的转动能级是

$$\epsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{4.10}$$

注意在式 (4.10) 中，分子的小转动惯量相当于大的转动能量量子。从式 (4.10)，因 $\epsilon=\frac{1}{2}I\omega^2$，分子的转动频率 ω 随着转动能量量子数 J 的增加而增加。记住角频率 $\omega=2\pi\nu$。式 (4.10) 的实验证明得自分子在微波区或红外区的吸收谱。

例 4.4 分子 $^{16}O_2$ 的核间距为 120.80 pm. 在转动能级 $J=0$ 和 $J=1$ 间的间隔 $\Delta\epsilon$ 是多少?

$^{16}O_2$ 的折合质量是

$$\mu=\frac{(16.0^2/32.0)\times10^{-3}\text{ kg mol}^{-1}}{6.02\times10^{23}\text{ mol}^{-1}}=1.33\times10^{-26}\text{ kg}$$

$$I=\mu r_e^2=(1.33\times10^{-26}\text{ kg})(121\times10^{-12}\text{ m})^2$$
$$=19.4\times10^{-47}\text{ kg m}^2$$

对 $J=0$, $\epsilon_r=0$; 对 $J=1$, 式 (4.10) 给出

$$\epsilon_r=\frac{(6.63\times10^{-34}\text{ Js})^2(2)}{8\pi^2(19.4\times10^{-47}\text{ kg m}^2)}=5.75\times10^{-23}\text{ J}=\Delta\epsilon$$

例 4.5 $^{16}O_2$ 分子的转动能级近似等于 kT (经典平均值), 在 350 K 时, $^{16}O_2$ 的近似转动量子数 J 是多少?

$$kT=\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)(J(J+1))\approx\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)(J^2)$$

$$J\approx(8\pi^2 I\,kT)^{1/2}h$$

$$\approx\frac{(8\pi^2)^{1/2}(19.4\times10^{-47}\text{ kg m}^2)^{1/2}(1.38\times10^{-23}\text{ JK}^{-1})\times350\text{ K})^{1/2}}{6.63\times10^{-34}\text{ Js}}$$

$$\approx13$$

上两例均表明: 转动量子比平动量子要大许多数量级, 但它们仍小于平均经典能量 (300 K 时, $kT=4\times10^{-21}$ J). 不过, 量子已足够大, 可以容易地观察到它的量子效应. 另一方面, 占有能级的量子数在室温时常常已足够高, 使平均转动能量的值趋近于经典预言值. 但是, 在低温时, 经典处理会有严重误差.

转动能级的图样如图 4.8 所示. 因为能量与 $J(J+1)$ 有关, 能级间的间隔随 J 的增加而增加. 换言之, 转动能量量子的大小随 J 增大而增大.

量子数为 J 的转动能级的统计权重 (或简并度) g_J 为 $2J+1$. 这一结果导自转动的量子力学.

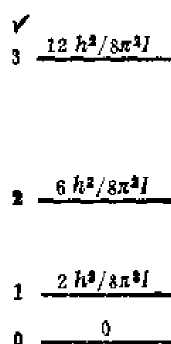


图 4.8 刚性转子的能级

4.8 振动能

作为第一步近似, 分子振动的量子处理应用简谐振子模型. 一简谐振子能级的量子力学表式是

$$\epsilon_v=h\nu\left(v+\frac{1}{2}\right)\tag{4.11}$$

这里 ν 是振动频率, v 是"振动量子数", 其允许值是 $v=0, 1, 2, \cdots$ 式 (4.11) 给出了双原子分子的振动能量或多原子分子一个振动正则模的能量.

从式 (4.11) 可以看出简谐振子的振动能级是等间隔分开的, 如图 4.9 所示. 振动量子具能量 $h\nu$. 随着量子数增加, 振动能量增加, 但基本振动频率不变. (注意这与转动运

动不同，转动频率随转动量子数和能量增加而增加。）

式 (4.11) 与 Planck 的原始假设的不同点是用 $\left(v+\frac{1}{2}\right)$ 取代了 v。所以 $v=0$ 时的最低可能振动能级仍具有显著的振动能。这被称为零点能，其量为

$$\epsilon_0(v=0)=\frac{1}{2}h\nu \tag{4.12}$$

即使在绝对零度极限，当一深度冷冻的晶体中的所有平动和转动运动都停止时，分子仍将绕它们的平衡核间距 R_e 作内部振动。零点能完全不是小数值或可忽略的值。［计算 $\nu=10^{13}$ Hz 振动的零点能，并将它和 300 K 时的 kT 比较。］

对双原子分子，式 (4.11) 中的振动频率 ν 由经典表式（见例 3.5）

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \tag{4.13}$$

所给出，这里 κ 是力常数而 μ 是折合质量。这一方程可用来从光谱数据计算力常数。［已知 O_2 振动的 $\nu=4.74\times10^{13}$ Hz，计算其力常数 κ。］

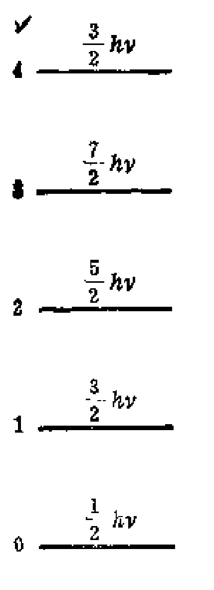


图 4.3 用量子数 v 标记的简谐振子等间分开的能级

振动频率(能量)可以可靠地从光谱实验中得到，如第 26 章，第 27 章所描述。图 4.2 中的 CO 例子表明在两个振动能量间的差约 4.2×10^{-20} J。第 26 章中将说明辐射吸收发生在二贴邻能级间，所以量子数 v 变化为 1，即 $v'-v''=\Delta v=1$。因此 CO 的振动量子是 $h\nu=4.2\times10^{-20}$ J，而吸收的波数为 $\tilde{\nu}=2100\ \text{cm}^{-1}$。

双原子分子的平均(经典)振动能是 kT，在 300 K 时这相当于 200 cm^{-1}。所以在 2100 cm^{-1} 的 CO 的振动量子比 kT 值大，约为它的 10 倍。在 300 K 时，任一单个 CO 分子具有即便是一个振动能量量子的几率也接近于零。所以经典预言出现巨大误差。同样明显的是在 300 K 时为 CO 分子占据的振动量子能级几乎总是低量子数的，$v=0$ 或 1。对应原理指出了平动和(较小程度的)转动运动的经典行为，但对振动运动，只有量子理论才能解释。

多原子分子振动的量子处理保留了第 3 章中的正则模描述。因此一个多原子分子有 $3N-5$（线型分子)个或 $3N-6$（非线型分子)个模，各带可能的能量为 $\epsilon_i=h\nu_i\left(v_i+\frac{1}{2}\right)$，其中 i 是模的标号。模与模间的区别是频率 ν_i 或振动量子能量 $h\nu_i$，多原子分子中各种模的波数范围约从 100～3000 cm^{-1}。振动能量与 kT 比较是这样大，使量子效应显得突出。作为一个例子，乙烷热容不能达到经典预言值几乎全是由于振动能没有作出贡献的原因。

4.9 用红外光谱观察CO的振动和转动能级

量子力学告诉我们当分子发射或吸收光时，能级的量子数所产生的变化受到一定的限制。这些限制条件称为选择定则（见第 26 章）。图 4.2 中 CO 红外吸收谱的转动量子数选则定则是 $\Delta J=\pm1$。在任一 CO 的吸收或发射光谱中，J 必须不是增加 1 就是减少 1。按习惯，ΔJ 本身定义为

$$\Delta J = J_{(上)} - J_{(下)} = J' - J''$$

其中上和下（或撇和两撇）分别代表较高能量和较低能量的 J 态。

在图 4.2 的振-转（红外）光谱中，分子的主要能量变化来源于两个振动能级间的跃迁，振动跃迁的选择定则是 $\Delta v=1$。在这情况下，吸收发生在 $v''=0$ 和 $v'=1$ 的振动能级间。伴随振动变化而发生的转动能变化，其 $\Delta J=\pm1$，相应的转动能级 $J_{(上)}=J'$ 是在 $v'=1$ 的态，而 $J_{(下)}=J''$ 则在 $v''=0$ 的态。

图 4.10 是一些选择定则允许的吸收线的图。每一吸收线均引起 $v=0\rightarrow v=1$ 的变化。选择定则阻止了任一 $\Delta J=0$* 的吸收。因此，这定则要求随着 v 的变化，J 必须发生变化，即，当 CO 中振动能级发生变化时，转动能级必须变化。选择定则不允许的跃迁称为"禁阻"。发生了两种类型的 J 的变化：$\Delta J=+1$ 的那些吸收线形成光谱中吸收带的 R 支，$\Delta J=-1$ 的那些吸收形成吸收带的 P 支。图中对每一支列出了四个可能的跃迁。

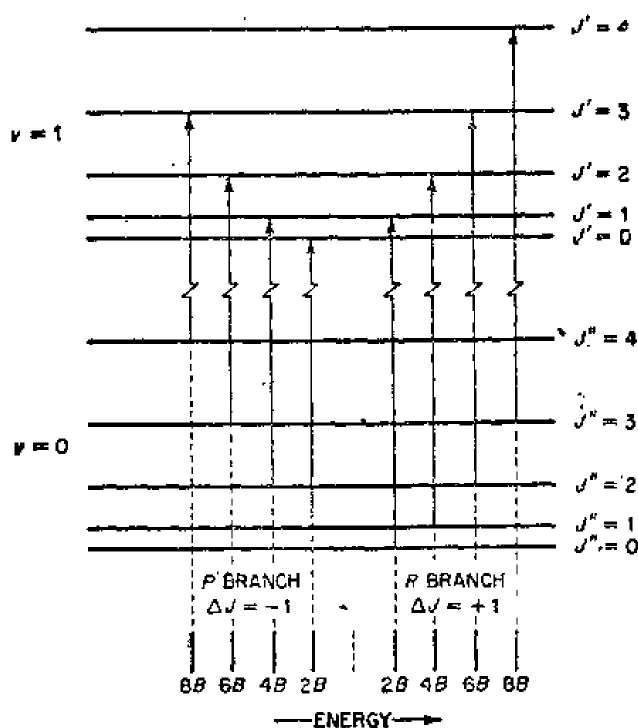


图 4.10　双原子分子 $v=0$ 和 $v=1$ 能级中的较低转动能级的示意图。允许的吸收形成一组随能量增加而排列的线（R 支，$\Delta J=+1$）和一组随能量降低而排列的线（P 支，$\Delta J=-1$）能量标尺上列出了在一对于能量是线性标度的吸收光谱上应观察到跃迁的那些位置。标尺上标明了从禁阻吸收线位置 $J''=0\rightarrow J'=0$ 作为原点起算并以能量 $B=\frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 为单位的刻度

计算光子能量是方便的。能量有一来自从 $\Delta v=1$ 振动变化的同一贡献 $h\nu$（其中 ν 在本例中是 CO 的基本振动频率）。此外，有一转动贡献被加到这能量 $h\nu$ 上或从这能量 $h\nu$ 中减去以得到吸收的总能量。可以方便地如下计算转动部分：先重写式（4.10）为

$$\epsilon_r = BJ(J+1) \tag{4.14}$$

其中 $B=h^2/8\pi^2 I$ 称为转动常数，现在能级间的差变为

* 对具有奇数电子的双原子分子（例如 NO），$\Delta J=0$ 的跃迁是允许的。

$$\Delta\epsilon_r = \epsilon'_r - \epsilon''_r = B[J'(J'+1) - J''(J''+1)]$$

对于 R 支 ($\Delta J = +1$)，有 $J' = J'' + 1$，所以

$$\Delta\epsilon_r = 2B(J''+1)$$

对于 P 支 ($\Delta J = -1$)，有 $J' = J'' - 1$ 所以

$$\Delta\epsilon_r = -2BJ''$$

于是 CO 红外振转吸收的能量 $\Delta\epsilon_{abs}$ 变为

$$\text{R 支：} \Delta\epsilon_{abs} = h\nu_v + 2B(J''+1) \tag{4.15}$$

$$\text{P 支：} \Delta\epsilon_{abs} = h\nu_v - 2BJ'' \tag{4.16}$$

其中 ν_v 是 CO 的振动频率，B 是 CO 的转动常数，其值由 CO 的转动惯量 $I = \mu R_e^2$ 所定。

看看这些来自量子力学的简单式子是如何描绘 CO 光谱的：

1. R 支应是一组开始于 $\Delta\epsilon_{abs} = h\nu_v + 2B$ (对应于 $J'' = 0$) 的线系，并以等间隔 $2B$ (以能量为单位) 向能量增加方向展开。

2. P 支应开始于 $\Delta\epsilon_{abs} = h\nu_v - 2B$，也是一组线系，但向低能量方向展开，也是等间隔 $2B$。[注意最低的 J'' 必须是 $J'' = 1$，而不是 $J'' = 0$，为什么？]

3. 在 P 支和 R 支之间应有一能量为 4B 的空隙。这一空隙的中心，离开每一支第一线的距离均为 2B，是禁阻吸收 $J'' = 0 \to J' = 0$ 的位置，其能量标尺的位置为 $\Delta\epsilon_{abs} = h\nu_v$

仔细研究这些量子力学的预言看它们和图 4.2 中的 CO 光谱符合到什么程度。很难想象还有比这更好的符合性，说明分子能级量子力学公式的正确性。

CO 光谱中还留下两点未解释。首先是关于光谱线的强度。这决定于 CO 分子在最低振动能级 $v = 0$ 时处在不同转动能级 $J'' = 0, 1, 2, \cdots$ 上的分数，从这些转动能级发生了吸收。相对强度即将在 5.5 节得到定量解释。第二个问题显示出我们理论中的不完善性，与式 (4.15) 和式 (4.16) 预言的相反，谱线间的间隔并非严格为常数，而是在 P 支中慢慢地变大，在 R 支中则在收缩。这又归结为转动常数 $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 在两个 v 能级中不是同一个，实际上稍有不同。它们不同是由于从振动态 $v = 0$ 到 $v = 1$ 时，键长 R_e 有所增加。R_e 出现在转动惯量 $I = \mu R_e^2$ 中，并因此影响转动常数 B。R_e 的变化小于 1%，但即使有关 CO 分子的这样小的细节也立即表现在光谱中。关于 R_e 值随 v 的依赖性的进一步讨论在第 25 章中进行，那里我们将看到这一效应主要起源于分子中的振动并非严格简谐这一事实。

4.10 电子能量

原子和分子包含第四种类型能量，在第 3 章中并没有讨论它。所有读者都熟悉代表单电子占据不同原子轨道时的氢原子的能级。我们谈到氢原子，并说它的电子在 $1s$ 轨道中或 $2p$ 轨道中或 $3s$ 轨道中等。在各个情况下，原子有一不同的电子能量并且是在不同的电子能级中。和原子一样，分子中也出现这种电子能级。对于这些电子能级，一般并不存在简单的公式，只有氢原子是例外。电子能级间的间隔一般是大的，约为 100 kT 数量级或更大，比典型的振动能级间的间隔大 10 至 100 倍。很清楚，必须总是用量子理论来描述电子能量。电子能级可用吸收或发射光谱来研究，所用方法类似于前面几节所讨论的方法。可见或紫外光可用来激发电子到较高的电子能级。

除极少数例外，在1000 K温度以下，分子只处在它们的最低电子能级中。由于这一理由，我们在第3章中讨论内能和热容时，没有提及电子能级。很少能找到分子热容有任何电子贡献。我们将有关电子能量的进一步讨论推迟到第12章中进行。

习　题

1. 计算1 mol光子的能量，其波长为(*a*)软X射线，$\lambda=10^{-9}$ m。(*b*)可见光$\lambda=5\times10^{-7}$ m。(*c*)无线电波，$\lambda=3$m。
2. 计算氢原子在其平均速度运动时的de Broglie波长，温度分别为300K，1K和10^{-6} K。
3. 一中子束，产生于一核反应器，所处平衡温度为100 K。这中子束是否适合于作金箔的衍射研究?
4. 现在高档的电子显微镜工作电压为1000 kV。其中电子束对应的波长是多少?
5. 一电子受制于一个2 nm长的特长的线型分子中。估算电子能具有的最小能量和激发电子到下一个最低能态所须能量。(应用单粒子在一维势箱中的模型，一种恰当的近似。)
6. 计算由相隔1 ev的二能级间跃迁所产生光谱线的波数$\tilde{\nu}$(cm^{-1})。
7. 一CO_2激光器给出一功率为1 kW，波长为10.6 μm的红外光束。它每秒发射的光子是多少?若激光输出全为1 L水所吸收，它将水温从20°C升高至沸点需要多少时间?
8. 讨论分子$^{12}C^{16}O$(例3.4)，它在每一转动自由度的能量是$\frac{1}{2}kT$。在25°C时，(*a*)其角动量是多少?(*b*)其角速度是多少?(*c*)其转动频率(每秒周数)是多少?(*d*)转动着的^{16}O原子的速度是多少?它与25°C时的平均平动速度相比情况如何?
9. 分子$Na^{35}Cl$的基本振动的波数是380 cm^{-1}。计算其振动频率，在真空中测量它的波长是多少?在空气中测量它的波长是多少(若空气折光率$n_{(空气)}=1.000286$)?发射或吸收的光子能量是多少(分别以(*a*) J mol^{-1}，(*b*) eV mol^{-1}，(*c*) kJ mol^{-1}为单位)?
10. 对HBr(其$\tilde{\nu}=2649.67$ cm^{-1})，重复题9中的计算。注意，$\tilde{\nu}$几乎全是对应于真空中的值，而λ测量值通常在空气中进行($c'=c/n$)。
11. 假定一H原子被限止在一1 nm长的立方箱中。其最低允许能级[(*a*)以J为单位，(*b*)以eV为单位]是多少?最低和次低能级间的差值[(*a*)以eV为单位，(*b*)以cm^{-1}为单位]是多少?
12. CH_3OH中的O—H伸展振动的$\tilde{\nu}=3300$ cm^{-1}。计算CH_3OD中O—D伸展振动的$\tilde{\nu}$。(两者力常数相同，为什么?)
13. 在$^{12}C^{16}O$的微波谱中$J=0\to1$的跃迁发生在115、271、204 MHz处，计算$^{12}C^{16}O$的转动惯量和核间距。
14. $H^{35}Cl$的$R_e=127.5$ pm，计算$J=0\to J=1$转动跃迁的波数。再计算$D^{35}Cl$的相应值，$D^{35}Cl$有和$H^{35}Cl$相同的R_e。
15. 计算$H^{35}Cl$(参见题14)的基本红外吸收带中P支和R支间的空隙的宽度(cm^{-1})。
16. 振动力常数并不因同位素取代而改变，$H^{35}Cl$的$\tilde{\nu}=2989$ cm^{-1}，计算$H^{37}Cl$的$\tilde{\nu}$。
17. $Na^{35}Cl$的转动惯量是1.453×10^{-45} kg m^2，计算它的转动常数B。作图示意表出它的基本红外吸收带P支和R支中开头四根线的位置(cm^{-1})。(参见题9)。
18. 对于大的J值，一分子的转动能量量子吸收频率将趋于其经典转动频率。导出这种情况下的对应原理。
19. (*a*) OCS是一线型三原子分子。证明其转动惯量是

$$I=\frac{m_C m_O R_{CO}^2+m_C m_S R_{CS}^2+m_O m_S(R_{CO}+R_{CS})^2}{m_O+m_C+m_S}$$

(b) 对 $^{16}O^{12}C^{32}S$，$B/hc = 0.202964\ cm^{-1}$，对 $^{16}O^{12}C^{34}S$，$B/hc = 0.197910\ cm^{-1}$ 计算 R_{CO} 和 R_{CS}。

20. 计算在三维箱中的一粒子的小于一特殊值 ϵ 的能态数 N_ϵ。考虑式 (4.9) 并画出一轴为 n_1, n_2, n_3 的三维空间。每一组整数值 (n_1, n_2, n_3) 对应于一允许的量子态。对于相当大的 ϵ，N_ϵ 是半径为 R $(R^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ 的球的正八分之一部分的体积。

21. 从题 20 导出的结果，计算在一体积(箱)为 $10 cm^3$ 的金属立方体中能量小于 1 eV 的电子态的数目。

22. 20°C 时金的密度为 $\rho = 19.3\ g\ cm^{-3}$。若在每一 Au 原子中有一个价电子实质上是在整个金属中自由运动，估算为这些自由电子占据的能带的宽度，以 eV 为单位（每一能级能进入带相反自旋的二个电子）。

第5章 Boltzmann分布和温度

我们已经描述了单个分子能级的一般面貌．在气体中分子是怎样分布在这些能级中的呢？这是物理化学中最重要的问题之一．如果能找到答案，我们就能计算理想气体的所有热力学平衡性质．值得强调的这一突出事实是：对于由理想气体组成的体系，所有宏观性质，包括能量、热容和平衡常数等，都能从分子如何分布在它们能级中的知识计算出来。

首先叙述分布问题的答案．接着，将展示两种得到这一答案的方法并伴以重要的历史应用．最后，再应用分布定律来表明关于能级的知识是怎样来提供温度和热容的分子解释的。

5.1 Boltzmann分布

让我们讨论一个大量分子的集合，例如一体积在指定温度和压力下的气体。

例5.1 计算在101 kPa和298 K时在1 m³ O_2中的分子数N.

$$N=\left(\frac{PV}{RT}\right)L=\frac{(101\times10^3\ \mathrm{Pa})(1\ \mathrm{m^3})}{(8.31\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}})(298\ \mathrm{K})}(6.02\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})$$

$$=2.46\times10^{25}$$

假定在恒定温度T在一固定体积V的容器中分子是处在热平衡中．这一条件可以这样达到：将一具刚性导热壁的装有气体的容器浸入一大的温度为T的液体浴中，等待气体各部分都均匀地达到温度T为止．令N_0是最低能级ϵ_0中的分子数．在任一其他能级ϵ_i中的分子数N_i由下式

$$\frac{N_i}{N_0}=\frac{g_i}{g_0}\mathrm{e}^{-(\epsilon_i-\epsilon_0)/kT} \qquad (5.1)$$

给出．因子g_0，g_i是各相应能级的统计权重（或简并度）．记住统计权重是有同一分子能量的可区别的量子态的数目．虽然式(5.1)中的比例是写成以最低态为参考态的，但从式(5.1)可以容易地得到一个适用于任两态（能量分别为ϵ_i和ϵ_j）的类似的公式：

$$\frac{N_i}{N_j}=\frac{g_i}{g_j}\mathrm{e}^{-(\epsilon_i-\epsilon_j)/kT} \qquad (5.2)$$

式(5.1)首先为Ludwig Boltzmann在1868年导出．它被称为Boltzmann分布定律，是物理化学中最重要方程之一．[一气体有两个相等统计权重的能级，能级间隔为$\epsilon_i-\epsilon_j=kT$．问在温度T时在这些能级上的分子数的比例是多少？]

在特定能级中的分子是总分子数N的分数可如下导出．从式(5.1)

$$N_i=N_0\left(\frac{g_i}{g_0}\right)\mathrm{e}^{-(\epsilon_i-\epsilon_0)/kT}$$

分子总数 N 等于 N_i 在所有能级上的加和：

$$N=\sum_i N_i=\frac{N_0}{g_0}\sum g_i\, e^{-(\epsilon_i-\epsilon_0)/kT}$$

因此

$$\frac{N_i}{N}=\frac{g_i\, e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum\limits_{i=0}^{\infty} g_i\, e^{-\epsilon_i/kT}} \tag{5.3}$$

上式在分母上对能级加和的项称为分子配分函数。分子分配在各不同能级，在加和中的每一项正比于在特定能级 ϵ_i 上的分子数 N_i。

若记分子配分函数为

$$z\equiv \sum_{i=0}^{\infty} g_i\, e^{-\epsilon_i/kT} \tag{5.4}$$

式 (5.3) 变为

$$\frac{N_i}{N}=\frac{g_i\, e^{-\epsilon_i/kT}}{z} \tag{5.5}$$

配分函数是统计热力学中的关键函数。它联系了微观分子能量和一化学体系的宏观变量。第 12 章将介绍 z 是如何能用来计算分子能量、熵、热容、自由度、平衡常数和其他热力学函数的。

5.2　气压公式：Boltzmann分布的一个简易推导

有许多途径可得出 Boltzmann 分布，其中有些是普遍的推导，而另一些则基于特殊的实验情况。本节给出一种应用古老问题的推导，是首先由 Blaise Pascal 从实验得出的。在 1648 年，Pascal 带了一气压计攀登在 Le Puy de Dome 的山峰，以记录大气压力随高度的变化。

想象（图 5.1）有一个地面大气组成的圆柱，其横截面为 A，从海平面 $h=0$ 处向上延伸的高度为 h。假设温度 T 不随高度变化（这一假设对任一真实的大气柱都是不正确的）。在高度 h 处，令气压为 P，密度为 ρ。记住重量 mg 是作用在质量 m 上的重力而压力是施加于单位表面积上的力。于是在层 h 和 $h+dh$ 间的压力差等于厚度为 dh 的空气薄片的重量除以该薄片的面积 A。

$$dP=-g\,dm/A=-g\,\rho A\,dh/A=-g\,\rho\,dh \tag{5.6}$$



图 5.1　地面大气柱示意图，用以推导气压公式

对于理想气体，$\rho=\frac{PM}{RT}$ [式 (2.4)]。因此

$$dP=-\frac{gPM}{RT}\,dh,\quad \frac{dP}{P}=-\frac{gM}{RT}\,dh \tag{5.7}$$

积分上式得 $\ln P=-(gM/RT)h+$常数。当 $h=0$，$P=P_0$，P_0 是海平面上的压力，故常数 $=\ln P_0$。所以得 $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)=-\frac{Mgh}{RT}$ 或

$$\frac{P}{P_0}=e^{-Mgh/RT} \tag{5.8}$$

若作替换 $R=Lk$ 和 $M=Lm$，上式变为

$$\frac{P}{P_0}=e^{-mgh/kT} \tag{5.9}$$

在重力场中，一分子在 h 处的势能是 $\epsilon_p=mgh$。式 (5.9) 是 Boltzmann 公式 (5.1) 的一例，写成

$$\frac{N}{N_0}=e^{-\epsilon_p/kT} \tag{5.10}$$

这里：N_0 分子在海平面，相应 $\epsilon_p=0$，并且所有简并度 g 均相等。因为 $P=\frac{nRT}{V}=\frac{NkT}{V}$，所以式 (5.9) 中的压力比 $\frac{P}{P_0}$ 等于等体积的极薄薄片中的分子数之比 $\frac{N}{N_0}$。

因此气压公式是 Boltzmann 分布的一个特例，其中能级是在一重力场中的势能。因为不同形式的势能是可以互相替换的，所以式 (5.10) 虽然导自重力势能，也可以适用于任意种类的势能，更进一步，又因为势能和动能是可以互相替换的，所以式 (5.10) 应能适用于任意种类的能量。

例 5.2 Colorado 的 Boulder 的近似高度为 1700 m，这高度处的气压应是多少？假定 300 K 时标准海平面气压为 100 kPa。

应用式 (5.9)。能量 mgh 和 kT 必须用同一单位。空气的质量用 1 mol 较方便，这就要求在分母中用 RT 代替 kT。重力加速度单位必须用 ms^{-2}，而不是 cms^{-2}，就像许多表中列出的那样。因为空气组成近似为 20% O_2 和 80% N_2，空气的摩尔质量是

$$M\approx(0.20)(0.032)+(0.80)(0.028)=0.0288\ \text{kg mol}^{-1}$$

$$\frac{P}{P_0}=\exp\left[\frac{-(0.0288\ \text{kg mol}^{-1})(9.80\ \text{ms}^{-2})(1700\ \text{m})}{(8.31\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(300\text{K})}\right]$$
$$=0.825$$

在 1700 m 处的气压为 $P=(0.825)(100\ \text{kPa})=83\ \text{kPa}$

5.3 沉降平衡

气压公式也许只限于实际应用到地球上的大气，但它却可以严格地应用到恒定温度时悬浮在一液体媒质中的微观粒子的沉降问题。1909 年， Jean Perrin 描述了一套作沉降平衡的巧妙的实验装置。它们演示了 Boltzmann 分布，并且，值得惊奇地，提供了一个估算 Avogadro 常数的方法。

用作水彩颜料的藤黄是称之为 Garcinia morella 的一种越南树的乳汁的干燥物。当一片这样的物质和水一起研磨时，将形成一光亮的黄色乳液，在显微镜下观察，它们是一群杂乱运动着的理想球形的黄色小球。这些球有不同的大小，但它们有同一密度，在 20℃ 为 1.207 gcm^{-3}。可以用仔细的离心方法将它们分级面得到具均匀直径球的悬浮液。

为了测量这些小球在重力场中的分布，可按下法建成一个观察室：在一厚度均为 100 μm 的玻璃平板上钻一小孔，然后将这板粘合在另一平玻璃底板上。用一短焦距的显微镜，使在任何一次聚焦中，只有约 1 μm 厚薄层中的小球能被观察到。当应用水浸式物镜时，不须要进行折光率校正，被观察层的高度可以直接从附装在显微镜上的螺旋测微计上的标尺读出，精度佳于 0.25 μm。

每15 s钟对各层进行观察一次，计数小球数，并将单位面积的球数进行平均。小球的半径 a 用几个不同方法进行测量。粒子在水中的重量是 $\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_g-\rho_w)g$。这时的Boltzmann方程(5.9)可写成

$$\frac{N}{N_0}=\exp\left[-\frac{4}{3}\pi a^3 gh(\rho_g-\rho_w)/kT\right]$$

或

$$\ln\frac{N}{N_0}=\frac{-\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_g-\rho_w)gh}{kT} \qquad (5.11)$$

图5.2示出了Perrin实验的一些结果。图中垂直安置了五个不同层（相隔10 μm）的图形以给出粒子数随高度分布的示意图。



图5.2 Perrin实验结果之一的图示：藤黄小球在重力场中的分布

在最仔细的实验之一中，粒子半径 $a=0.212$ μm，共计数13000个小球，得到下列在不同层内的相对量：

高度 h(μm)	5	35	65	95
N	100	47	22.6	12

按式(5.11)以 $\ln N$ 对 h 作图，从最佳直线的斜率得到

$$\frac{\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_g-\rho_w)gL}{RT}=2.42\times10^4\ \text{m}^{-1}$$

再代入下列数据

$a=0.212$ μm	$g=9.8067$ ms^{-2}
$\rho_g=1.207\times10^3$ kg m^{-3}	$R=8.3143$ JK^{-1} mol^{-1}
$\rho_w=1.00\times10^3$ kg m^{-3}	$T=293.15$ K

得到Avogadro常数的值为 $L=7.3\times10^{23}$ mol^{-1}。

考虑到实验的精密度，这一结果与从其他数据得到的数值间的一致性是好的。例如，1 mol电量 F(Faraday)和单电子电量 e(16.1节)的比例给出

$$L=\frac{F}{e}=\frac{9.64867\times10^4\ \text{C mol}^{-1}}{1.602192\times10^{-19}\ \text{C}}$$
$$=6.0222\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

在Perrin的实验工作以前，一些科学家，特别是Wilhelm Ostwald——物理化学家中的权威人士，仍然怀疑分子和原子“存在的真实性”。Perrin从他的藤黄粒子所得到的 L 值和计算的1摩尔气体中的分子数符合良好。因此哲学家能同意可见微观粒子的本体论研究和分子的本体论研究是同一的（本体论是思辨哲学的一个分支，它研究存在的本性）。其论点是：若藤黄粒子是实在的物质客体，则气体中分子必也是实在的物质客体。若分子是思维概念或假想体，则粒子也将是这样。（你认为这一论点使你信服吗？）

5.4 Boltzmann分布定律更普遍的推导

Boltzmann分布公式(5.3)也可从几率分析出发而推导出来。讨论一个为数极多的粒子

组成的体系，这些粒子放在一个体积为 V 的容器中，并保持恒定的温度 T。设每一粒子 i 有一能量 ϵ_i。假定粒子间能借相互碰撞而相互作用以交换能量，但粒子间的作用力所产生的势能，平均后，可予忽略。体系中的粒子一定能相互交换能量，这样在体系的某一部位输入的能量才能均匀地分散到整个体系。于是体系才能到达具均匀温度的平衡状态。

我们从容器中移去一个粒子。令 P_a 是它具有能量为 ϵ_a 的几率。除了它们随机所处的能级不同以外，粒子与粒子间并无区别，所以 P_a 一定只是 ϵ_a 的函数，即 $P_a(\epsilon_a)$。现在我们移去第二个粒子，一粒子具能量 ϵ_b 的几率是 $P_b(\epsilon_b)$，移去两个能量分别为 ϵ_a 和 ϵ_b 的粒子的总几率等于两个分开的独立几率的乘积 $P_a(\epsilon_a)P_b(\epsilon_b)$。被移去的这对粒子的能量是 $\epsilon_{ab}=\epsilon_a+\epsilon_b$。因为除了能量 ϵ_{ab} 外，这对粒子和其他任意对粒子并无差别，所以移去这一对粒子的几率是 $P(\epsilon_{ab})$。因此

$$P(\epsilon_{ab})=P(\epsilon_a+\epsilon_b)=P_a(\epsilon_a)P_b(\epsilon_b) \tag{5.12}$$

现在碰到了关键问题。式 (5.12) 中关系的数学结果是什么？答案是单个几率 $P_j(\epsilon_j)$ 必具形式

$$P_j(\epsilon_j)=Ae^{-\beta\epsilon_j} \tag{5.13}$$

其中 j 可以是 a 或 b，而 A 和 β 是常数。

其证明如下。式 (5.12) 相当于

$$f(w)=g(x)h(y) \tag{5.14}$$

其中

$$w=x+y \tag{5.15}$$

式 (5.14) 对所有可能的 x、y 对和所有 w 均成立。将式 (5.14) 两端均对 x 求导：

$$\frac{df}{dx}=\frac{df}{dw}\cdot\frac{dw}{dx}=\frac{dg(x)}{dx}h(y)$$

但从式 (5.15) $\frac{dw}{dx}=1$。将左边除以 $f(w)$，右边除以 $g(x)h(y)=f(w)$，得到

$$\frac{1}{f}\frac{df}{dw}=\frac{1}{g}\frac{dg}{dx}\quad 或 \quad \frac{d\ln f}{dw}=\frac{d\ln g}{dx} \tag{5.16}$$

若式 (5.16) 对所有符合式(5.15)的 x 值和所有 w 值都成立，它的两边必须等于同一常数。我们称这常数为 $-\beta$。于是有

$$\frac{d\ln f}{dw}=-\beta=\frac{d\ln g}{dx}$$

因此有

$$\ln f(w)=-\beta w+常数,\quad f(w)=Ae^{-\beta w}$$

和

$$\ln g(x)=-\beta x+常数,\quad g(x)=A'e^{-\beta x}$$

换成 (5.12) 式中的几率函数，这些公式就等同于式 (5.13) 中的普遍式 $P(\epsilon)=Ae^{-\beta\epsilon}$。

常数 A 可从单个几率 P_i 的总和必等于 1 这一条件算出：

$$\sum P_i=1=\sum_i Ae^{-\beta\epsilon_i}$$

$$A=1/\sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \tag{5.17}$$

于是式 (5.15) 变为 $P_i(\epsilon_i)=e^{-\beta\epsilon_i}/\sum e^{-\beta\epsilon_i}$。

若我们现在假设：不管单粒子的能量是多少，移去任一单个粒子的几率相等，则必有

$$P_i(\epsilon_i)=\frac{N_i}{N}=\frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\Sigma e^{-\beta\epsilon_i}} \tag{5.18}$$

其中 N_i 是能量为 ϵ_i 的粒子数，而 $N=\sum_i N_i$ 是总的粒子数．式 (5.18) 可以和式 (5.3) 相比较．若我们能证明 $\beta=\frac{1}{kT}$，则除了简并度因子外，Boltzmann 分布定律就推导出来了．假设这里的等号成立时，式 (5.18) 与实验结果一致，则这个等号就真的成立了．但何种实验可用于这一目的呢？一个早先讨论过的实验可完成这任务．这就是测定单原子气体，如氖或氦，的热容．在第三章中，热容被发现是平均分子能量的一种指示．在单原子气体的场合，能量只来源于平动，热容测定表明平均分子平动能是 $\bar{\epsilon}_t=\frac{3}{2}kT$，或对一个自由度，$\bar{\epsilon}_t=\frac{1}{2}kT$．我们从式 (5.18) 来计算 $\bar{\epsilon}_t$ 并将它与这实验结果比较．平均能量的基本定义是

$$\bar{\epsilon}=\sum_i P_i\epsilon_i \tag{5.19*}$$

从式 (5.18) 和式 (5.19)，有

$$\bar{\epsilon}=\frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}} \tag{5.20}$$

一维平动能的量子力学表式（对量子数为 n 的能级），从式 (4.7) 知是

$$\epsilon_t=\frac{h^2}{8ma^2}n^2=cn^2 \tag{5.21}$$

其中 $c=h^2/8ma^2$．我们用这一表式来计算 $\bar{\epsilon}_t$．

式 (5.20) 要在式 (5.21) 所规定的各种能级上进行加和，计算这些加和的关键是要意识到许多加和作出贡献的能级，与其贴邻能级间只差一极小的能量值（见 4.5 节）．于是量子数 n 可作为连续变数来处理，而式 (5.20) 中的加和可换成积分．将式 (5.20) 和式 (5.21) 结合起来，乃得

$$\bar{\epsilon}_t=\frac{c\int_0^\infty n^2 e^{-\beta cn^2}dn}{\int_0^\infty e^{-\beta cn^2}dn} \tag{5.22}$$

积分的上限为 $n=\infty$ 不会出现问题，是由于因子 $e^{-\beta cn^2}$ 的作用，高 n 值的项对积分没有贡献的缘故．式 (5.22) 的分子和分母都可从标准积分表中查到：

$$\int_0^\infty x^2 e^{-bx^2}dx=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{b^3}} \quad 和 \quad \int_0^\infty e^{-bx^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

因此式 (5.22) 得出

$$\bar{\epsilon}_t=\frac{\left(\frac{c}{4}\right)\left(\frac{\pi}{(\beta c)^3}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\pi}{\beta c}\right)^{1/2}}=\frac{1}{2\beta}$$

于是我们看到用式 (5.18) 计算出的 $\bar{\epsilon}_t$ 将给出和实验值 $\bar{\epsilon}_t=\frac{1}{2}kT$ 一致的结果，只要

---

* $\bar{\epsilon}=\frac{E}{N}=\frac{\sum_i N_i\epsilon_i}{N}=\Sigma\frac{N_i}{N}\epsilon_i=\sum_i P_i\epsilon_i$

其中 E 是 N 粒子体系的总能量．

$$\beta=\frac{1}{kT} \tag{5.23}$$

有了等式 $\beta=\frac{1}{kT}$ 后，除了缺少简并度因子 g_i 外，式 (5.18) 就是式 (5.3) 的 Boltzmann 分布了. 简并度因子不出现是因为这里对应于量子数 n 所确定的每一能级只有一个态的缘故。

5.5 分子能级的相对分子数

Boltzmann 方程 (5.2) 描述了二分子能级的相对分子数. 用 $\Delta\epsilon=\epsilon_i-\epsilon_j$，它可以写成

$$\frac{N_i}{N_j}=\frac{g_i}{g_j}e^{-\Delta\epsilon/kT} \tag{5.24}$$

因为关于在分子各能级上相对分子数的问题出现得十分频繁，所以上式是物理化学中一个基本方程。指数项本身常常对分子数的值起重要的控制作用，所以它单独被称为 Boltzmann 因子。表 5.1 列出了一些 e^{-x} 的值，其中 $x=\Delta\epsilon/kT$.

表 5.1 Boltzmann 因子 e^{-x} 的数值

x	e^{-x}
0	1
1	0.37
2	0.14
3	0.05
4	0.02
5	0.007

因为在计数相对分子数时，我们总是要关心 $\Delta\epsilon$ 相对于 kT 的大小，所以指数中的因子 kT 是分子能量的通用标尺. 当 $\Delta\epsilon\ll kT$，$x\ll1$，Boltzmann 因子近似为 1. 通常，简并度是小的，所以分子数的比不会离 1 太远. 但当 $\Delta\epsilon$ 趋近于 kT 时，指数因子将从 1 迅速下降，并压低了较高能级的分子数的值. 当 $\Delta\epsilon\gg kT$ 时， 分子处在较高能级的分数实质上变成为零.

提醒一下 kT 在 300 K 的值是有用的，它等于 4.1×10^{-21} J. 相当于这一能量的光谱波数是 $\frac{1}{\lambda}=200\ \text{cm}^{-1}\left(\text{得自}\ \epsilon=h\nu=\frac{hc}{\lambda}=kT\right)$. 若能量 E 表成每摩尔的值，式 (5.24) 变成

$$\frac{N_i}{N_j}=\frac{g_i}{g_j}e^{-\Delta E/RT}$$

在 300 K 时，$RT=2.5$ kJ mol^{-1}

我们现在可以应用式 (5.24) 来了解关于一个分子系综在热平衡时各能级上的相对分子数. 平动能级的相对分子数与转动能级的相对分子数或振动能级的相对分子数无关. 分子数分布的这种分离是分子能量可分离以及式 (5.24) 的指数形式的直接结果. 因为 $e^{x+y}=e^xe^y$. 让我们用比较能量量子和 kT 间的大小来得到一个在 300 K 时分布的定性图像.

平动分布 在 4.5 节中我们算出了 O_2 最低平动能级 (111) 的大小. 同样计算确定了下一较高能级 (211) 的能级，这个能级是三重简并的，有三个相同能量的态 (211)，(121)

和 (112)。 计算结果表明这两能级的间隔是 $\Delta\epsilon=\epsilon_{211}-\epsilon_{111}=9\times10^{-40}$ J。 比较 $\Delta\epsilon$ 和 $kT=4\times10^{-21}$ J，我们看到平动量子约为 $2\times10^{-19}\,kT$，所以 Boltzmann 因子 $\exp(-10^{-19})$ 等于 1，因此两能级上分子数的比将是能级简并度的比，即 3:1。因为平动量子比 kT 小得这么多，显然在平动能级上的分子数必分配在数目巨大的许多个能级上。

转动分布　在 4.7 节中算出的 O_2 的转动量子的大小是许多小分子的典型值。这量子的大小，$\Delta\epsilon_r=6\times10^{-23}$ J 和 $kT=4\times10^{-21}$ J 相比是相当小的。因此分子数的转动分布遍及较多数目的能级，在 300 K 时为 10 到 100 数量级。例如，4.7 节中有：350 K 时具平均转动能的 O_2 分子相当于在 J=13 的能级中。

振动分布　振动量子一般比 300 K 时的 kT 大 2～10 倍。例如在 O_2 的场合，振动波数 1580 cm⁻¹ 超过 kT 值 200 cm⁻¹ 约为一个等于 8 的因子。 能级分子数比例的 Boltzmann 因子是小的$\left(\frac{N_1}{N_0}=e^{-\Delta\epsilon/kT}=e^{-1580/200}=4\times10^{-4}\right)$。大多数分子是在 $v=0$ 的最低振动能级中。这是大多数双原子分子的典型情况。多原子分子常有少数振动量子小于 500 cm⁻¹ 的低频模。就像表 5.1 所示，这些模在 300 K 时，在 $v=1$ 能级中有中等程度的分子数分布（百分之几）。

电子分布　除极少数例外，基态或最低电子能级与第一激发电子能级间的能量间隔至少为 $100\,kT$。因此 Boltzmann 因子近似为零，所以在 300 K 时，实际上全部分子都处在电子基态。

我们可以总结一个典型的情况。300 K 时， 1 L O_2 中的分子在平动能级上的分布是很宽的，占用了数量巨大的平动能级，为 10^{30} 数量级。转动能量分布在一较小能级组中，约为开始 50 个能级左右。与此相反，超过 99% 的分子是在它们的最低振动能级中，并且实质上，所有分子是处在它们的最低电子态中。

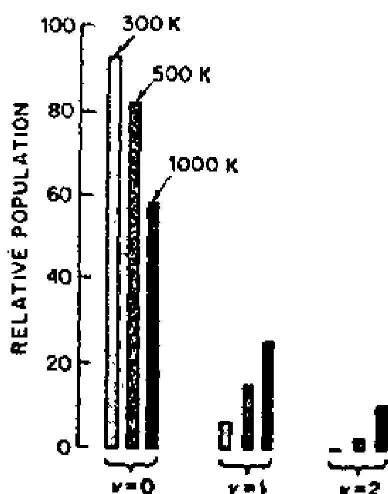


图 5.3　在三个不同温度时 Cl_2 振动能级上的相对分子数

振动能级中相对分子数的一种典型图形如图 5.3 所示。 298 K 时的相对转动分布图示在图 (5.4 (a)) 中。最低能级 ($J=0$) 中只有中等量的分子数，分子数的极大值出现在 $J=7$ 处。极值是 Boltzmann 分布中一些相反作用因子相互竞争的结果，虽然指数因子压低较高 J 能级的分子数，简并因子 $g_r=(2J+1)$ 却提高了它们的值。

现在我们回到关于 CO 红外吸收光谱的一个未了结的问题(见图 4.2)：为什么 P 支和 R 支中的吸收线的强度从中心到支的边缘全发生变化？答案可从 Boltzmann 分布中找到。在初步近似下，吸收线上的强度决定于发生吸收的那个能级上的相对分子数的大小。因此 CO 红外光谱强度给出了 CO 中转动能级相对分子数的直观形象。

图 5.4 复制了 CO 吸收光谱的 R 支 (b) 和用式 (5.24) 计算出的 CO 在 298 K 时各转动能级相对分子数 (a)，所有 $g_r=2J+1$。实验和计算值间的一致性是 Boltzmann 分布正确性的又一种证明。

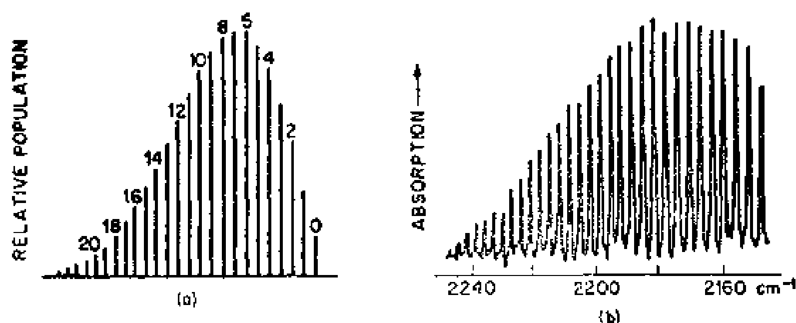


图 5.4 (a) 计算出的吸收线起源转动能级的相对分子数与 (b) CO $v''=0\rightarrow v'=1$ 吸收光谱中的 R 支 ($J''=0\rightarrow J'=1$, $J''=1\rightarrow J'=2$ 等) (吸收光谱直接取自图 4.2) 的对比. 相对分子数是 CO 气体在 298 K 的值。图中列出了发源吸收的能级的量子数 J''. 由于一般测定吸收方法本身的原因, 图示的吸收强度只给出了各线相对吸收分子数的粗略表示。当强度经校正以精确指示吸收分子的相对数后, 与计算出的能级相对分子数间的符合是极好的

例 5.3 O_2 的基本振动频率是 4.738×10^{13} Hz, 在 1000 K, O_2 分子总数中具二个振动能量量子的分数是多少?

振动量子

$$h\nu=(6.626\times10^{-34}\text{ JS})(4.738\times10^{13}\text{ s}^{-1})$$
$$=3.139\times10^{-20}\text{ J}$$
$$kT=(1.381\times10^{-23}\text{ JK}^{-1})(1000\text{ K})=1.381\times10^{-20}\text{ J}$$
$$h\nu/kT=2.273$$

从式 (5.3)

$$\frac{N_2}{N}=\frac{e^{-2(2.273)}}{1+e^{-2.273}+e^{-2(2.273)}+e^{-3(2.273)}+\cdots}$$
$$=\frac{0.0106}{1.1148}=0.0095$$

因此, 即使在 1000 K, 有两个振动能量量子的 O_2 的分子数仍小于 1%.

5.6 温度的分子解释

冷和热的感觉引起了温度的直觉概念. 测量首先是基于液体的膨胀, 如汞温度计中那样. 理想气体定律 $PV=nRT$ 是向温度更基本定义靠近的一步, Boltzmann 分布定律则提供了最深刻的理解.

迄今我们所处理的温度只是作为在 Boltzmann 定律中一个颇不明确的参数. 但是, Boltzmann 分布实际上允许我们看出: 温度是建立 N 个分子的体系在平衡时能含的决定性因子. 温度不仅定义了单位数量体系的能量, 而且还定义了能量在分子能级上是怎样分布的. 一个简单例子可用来说明这一点. 讨论 N 个 Cl_2 分子的振动能量, 其振动量子是 465cm^{-1}. 我们可以用直接加和来计算总振动能量, $E=N_0\epsilon_0+N_1\epsilon_1+N_2\epsilon_2+\cdots$. 一个分子的平均能量是

$$\frac{E}{N}=\bar{\epsilon}=\frac{N_0}{N}\epsilon_0+\frac{N_1}{N}\epsilon_1+\frac{N_2}{N}\epsilon_2+\cdots=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{N_i}{N}\epsilon_i \tag{5.25}$$

N_i 是能级 i 的分子数，而 $N=\Sigma N_i$。应用式 (5.3) 的 $\frac{N_i}{N}$ 值，式 (5.25) 变为

$$\bar{\epsilon}=\frac{\Sigma \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\Sigma e^{-\epsilon_i/kT}} \tag{5.26}$$

对于双原子振动能级，所有 g_i 因子均为 1。因为只有前面几项对加和作出有意义的贡献，所以用式 (4.7) 的振动能来计算式 (5.26) 可径直进行。

表 5.2 列出了 1 摩尔 ($N=L$) Cl_2 在 300～1000 K 温度范围内的计算的振动能级。总振动能随着温度稳步地上升。随着温度上升，低能级空了出来，而高能级的占有数则在逐步增加。这种行为是所有体系和所有分子能量类型的特征。

表 5.2　在 300 到 1000 K 温度范围内 Cl_2 的振动能量和能级分子数

T (K)	总振动能量 ($J\ mol^{-1}$)	能级分子数占总分子数的百分数[a]				
		$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$
300	3859	93	6	—	—	—
400	4390	87	11	1	—	—
500	5039	81	16	3	1	—
600	5693	74	19	5	1	—
1000	7970	58	25	10	5	2

a. 舍弃小数的误差使总和不严格等于 100%。未写数据的空格表示分子数分数小于 0.5%。

因此 Boltzmann 分布导致一个分子温度计的概念。既然分子能级的分子数唯一地依赖于温度，为什么不将表倒过来，测量这些分子数分布来确定一体系的温度呢？事实上，这样一种步骤已经广泛地用以测量其他方法不能测量的体系的高温和低温。我们在 5.5 节中已经看到过这些测量是怎样进行的一个例子，那里我们用计算 CO 在 298 K 时的转动能级上的分子数分布，能够复制 CO 红外吸收光谱的面貌出来。借应用温度作为一个可调参数，使实验吸收线的强度与计算的能级分子数相匹配，就能得到温度的值，准确到几开尔文。

只要平动的、转动的、振动的或在有些场合下甚至电子的能级分子数分布可以测量，这种温度测量就是可能的。振动分布，就像在图 5.3 中所示的那种，普通用来测定热气体（火焰、废气等离子体和熔炉气体）的温度。转动分布则用于了解星际空间的低温。高的星球温度有时可以借测量原子或离子的电子能级上的粒子数分布而得到。

例 5.4　分子 N_2 在一电弧中加热，光谱测量表明在激发振动态的相对分子数为

v	0	1	2	3
$\frac{N_v}{N_0}$	1.00	0.26	0.068	0.018

证明对振动能分布，气体处于热平衡中，并计算气体的温度。

若气体遵循 Boltzmann 分布，则它处于平衡中。

因为 $\epsilon=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu$

$$\frac{N_v}{N_0}=\exp\left(-\frac{vh\nu}{kT}\right)=\left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^v$$

$v=1$，$\frac{N_1}{N_0}=0.26$

$v=2$，$\frac{N_2}{N_0}=(0.26)^2=0.068$

$v=3$，$\frac{N_3}{N_0}=(0.26)^3=0.018$

可见，气体确实遵循 Boltzmann 分布. N_2 的振动是在 2331 cm^{-1} 处. $\frac{h\nu}{kT}=\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}$. 从 $\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)=0.26$，有

$$-\ln(0.26)=\frac{(6.63\times10^{-34}\ \mathrm{Js})(3.00\times10^8\ \mathrm{ms^{-1}})(2331\times10^2\ \mathrm{m^{-1}})}{(1.381\times10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}})T}$$

于是得到 $T=2490$ K

有关温度的这一基本解释还有最后一个要点必须提及. 温度定义只是对大量处于热平衡中的粒子下的. 文字所强调的条件是关键的. 温度概念是建立在 Boltzmann 分布基础上的. 如 5.4 节中的推导所示，因为它从几率出发推演而得，所以这一分布是统计的. 因此它只能应用于大的粒子系综，对于后者，统计处理才是正确的. 由此，温度概念只对大数目的粒子体系才是有意义的.

5.7 热容的分子观

Boltzmann 分布解释了热容的温度依赖关系. 如 3.8 节所示，热容测量提供一个最清晰的分子能量观点. 定义 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 指出：热容 C_V 测量了一体系在恒容 V 温度变化时所发生的能量变化. 在恒容时，体系的能级保持固定. 当温度升高时，Boltzmann 分布要求低能级上的分子数减少以增加高能级上的分子数，从而给出高温 T 时的分布特征. 热容就是给出温度升高 1 K 时为保持平衡所需要的能量——用来提升体系中适当数量的分子到较高能级.

对于电子运动和振动，它们的能级远比 kT 大得多，改变能级的分于极少，吸收的能量几乎没有，在 300 K 时，对这些自由度的 C_V 接近为零. 但是，平动和转动能级相对于 kT 讲是紧靠在一起的，所以温度升高 1 K 时，分子数分布要发生相当量的调整. 这些议论当然总与 $\Delta\epsilon$ 相对于 kT 的大小有关. 因此在高温 T 时，能量 kT 能等于或超过振动能级间隔 $\Delta\epsilon$，并且每自由度的平均振动能可趋近于 kT. 反过来，在低温 T 时，kT 会变得远小于转动能级间隔，而使对 C_V 的转动贡献下降为近似为零. 由于这些理由，热容强烈地与温度有关.

5.8 分子速度分布*

Boltzmann 分布定律可以用来得到气体中分于速度分布的方程. 这一问题最早是 James

* 若需要，5.8节至5.11节中的材料可推迟到第15章开始时进行，而不严重丧失连续性.

Clerk Maxwell 在 1860 年所解。

气体中的一个分子是在作三维运动，我们可以将其速度[†]矢量 c 看成是沿一套正交轴 X、Y、Z 的三个分量 u、v、w，如图 2.4 中所示。速度数值的平方是：

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \tag{5.27}$$

将速度分配在三个维中的问题可借先讨论某一特殊分量，例如 u 而予以简化。相应速度分量 u 的动能是 $\frac{1}{2}mu^2$，这里 m 是分子的质量。

随机地取出任一分子具有速度分量在 u 和 $u+du$ 间的几率记为 $p(u)$。因为 u 是一连续变量，我们不能定义分子具速度严格为 u 的几率，而必须允许在我们关心的数值附近有某种小的速度范围 du。分子的动能是 $\frac{1}{2}mu^2$，从一般的 Boltzmann 公式 (5.2)，显然有：$p(u)$ 必正比于 $e^{-\varepsilon/kT}=e^{-(\frac{1}{2})mu^2/kT}$。于是有

$$p(u)\,du = A\,e^{-mu^2/2kT}\,du \tag{5.28}$$

其中 A 是将比例式转化成等式的比例因子。

常数 A 可从所有几率总和为 1 这一条件求出。因此

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(u)du = A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mu^2/2kT}\,du = 1$$

此积分为标准形式 ($a=m/2kT$)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \tag{5.29}$$

因此 $A\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}=1$ 或 $A=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$，而式 (5.28) 变为

$$p(u)du = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mu^2/2kT}\,du \tag{5.30}$$

这是一维速度 Maxwell 方程。

例 5.5 用式 (5.30) 计算 300 K 时，N_2 分子速度分量为 999.5～1000.5 $m\cdot s^{-1}$ 间的几率。

我们可取 $du=\Delta u=1\ ms^{-1}$ 为所要求的小的速度范围。在大数量的 N_0 个分子中，速度分量在 u 到 $u+\Delta u$ 间的分数 $\frac{\Delta N}{N_0}$ 就是式 (5.30) 中的 $p(u)\Delta u$。在本题中

$$p(u)\Delta u = \left(\frac{28\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}}{2\pi\times8.314\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}\right)^{1/2}$$

$$\times\exp\left(\frac{-28\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}\times10^6\ \mathrm{m^2\ s^{-2}}}{2\times8.314\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}}\times300\ \mathrm{K}}\right)$$

$$=1.337\times10^{-3}\,e^{-5.613}=4.88\times10^{-6}$$

注意我们用 M/RT 代替了 m/kT，其中 M 是 N_2 的摩尔质量，R 是每摩尔的气体常数。所以，我们算出了每百万分子中约有 5 个分子具有速度分量在规定的范围内。

5.9 Maxwell方程和Gauss密度函数间的关系

在统计学中，一种类似于 $p(u)$ 的函数，它给出找到变数 u 在规定范围内的几率，被

† 记住速度是矢量，而速度的大小是速率。

称为密度函数。Maxwell 密度函数在数学上与统计学中最重要函数之一的 Gauss 密度函数——有时称为正态密度函数相同。

若我们令 $s^2=mu^2/kT$ 从而定义一个新的变数 s，则函数 $p(u)$ 变为 $(m/kT)^{1/2}f(s)$，其中

$$f(s)=(2\pi)^{-1/2}\,e^{-s^2/2} \tag{5.31}$$

这是正态密度函数的常用形式。

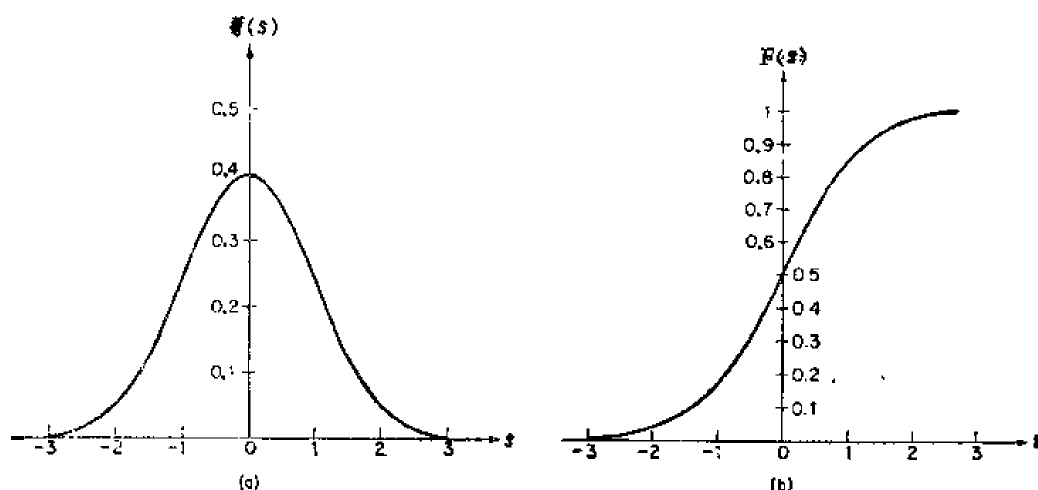


图 5.5 统计学中定义的正态密度函数 (a) 和正态分布函数 (b)

表 5.3 正态分布函数

s	$F(s)$	s	$F(s)$
0.0	0.500000	2.3	0.989276
0.1	0.539828	2.4	0.991802
0.2	0.579260	2.5	0.993790
0.3	0.617911	2.6	0.995339
0.4	0.655422	2.7	0.996533
0.5	0.691462	2.8	0.997445
0.6	0.725747	2.9	0.998134
0.7	0.758036	3.0	0.998650
0.8	0.788145	3.1	0.999032
0.9	0.815940	3.2	0.999313
1.0	0.841345	3.3	0.999517
1.1	0.864334	3.4	0.999663
1.2	0.884930	3.5	0.999767
1.3	0.903200	3.6	0.999841
1.4	0.919243	3.7	0.999892
1.5	0.933193	3.8	0.999928
1.6	0.945201	3.9	0.999952
1.7	0.955435	4.0	0.999968
1.8	0.964070	4.1	0.999979
1.9	0.971283	4.2	0.999987
2.0	0.977250	4.3	0.999991
2.1	0.982136	4.4	0.999995
2.2	0.986097	4.5	0.999997

在统计学语言中，密度函数 $f(s)$ 给出了在 s 到 $s+\mathrm{d}s$ 间出现的粒子数。分布函数 $F(s)$ 则给出了出现在低限 $-\infty$ 到某一s 值间的粒子数的累加分数．即

$$F(s)=\int_{-\infty}^{s} f(s')\mathrm{d}s'=(2\pi)^{-1/2}\int_{-\infty}^{s} \mathrm{e}^{-s'^2/2}\mathrm{d}s' \tag{5.32}$$

这一函数称为*正态分布函数*或*Gauss 分布函数*．

图 5.5 中画出了正态密度函数和正态分布函数。这些函数（或紧密相关的*误差函数*）的巨幅表格在所有科技图书馆中都有提供。表 5.3 中给出了一些 $F(s)$ 的值．这些函数被应用于包括分子速度分布等的许多问题中．例如，当我们讨论气体反应动力学时，我们将需要知道能量大于某一临界值的碰撞的分数，该临界值就是发生反应所必须的活化能 E_a。

例 5.6　在 1000 K 的 CO_2 样品中，在一个自由度中动能大于 $5\left(\frac{1}{2}kT\right)$ 的分子的分数是多少？

用式 (5.31) 中的变数 s 来表述，要求的分数是 $s^2>5$ 的分数．即

$$2\int_{\sqrt{5}}^{\infty} f(s)\mathrm{d}s=2[1-F(\sqrt{5})]$$

出现因子 2 是由于 s 可为正或负（速度分量的两个方向）这一事实．从表 5.3，$F(\sqrt{5})=0.987$，故答案为 0.026．任意组的分子中只有很小一部分在每一个自由度中能具有比kT大得多的动能．

5.10　平均值计算

一变数 s 的密度函数 $p(s)$，允许我们计算 s 的任意函数，如 $g(s)$ 的平均值．我们要用到*平均值定理*，其内容是：若 $p(s)$ 是任一变数 s 的密度函数，则 $p(s)\mathrm{d}s$ 是变数 s 处在 s 到 $s+\mathrm{d}s$ 间时的几率，s 的任意函数 $g(s)$ 的平均值为

$$\overline{g(s)}=\int_{-\infty}^{\infty} p(s)g(s)\mathrm{d}s \tag{5.33}$$

我们可以从普通的关于在一分立分布中的平均值定义来导出这一定理．假设在一组找寻 $g(x)$ 值的尝试或实验中，对应于 x_1 的 $g(x)$ 值，出现 n_1次，对应于 x_2 的 $g(x)$值，出现 n_2 次等等，则 $g(x)$ 的平均值为

$$\overline{g(x)}=\frac{\sum n_j g(x)}{\sum n_j}$$

但 $\frac{n_j}{\Sigma n_j}$ 就是对应于 x_j 值的几率 p_j，所以

$$\overline{g(x)}=\sum_{j=1}^{\infty} p_j(x_j)g(x_j)$$

这里加和是在所有的分立值 x_j 上进行的．若我们现在令分立值间的间隔趋向极限值零，则相应加和的极限变为在 $\mathrm{d}x$ 上积分，或 $\overline{g(x)}=\int_{-\infty}^{\infty} p(x)g(x)\mathrm{d}x$．式 (5.33) 可以用来计算气体分子的许多有意义性质的平均值．

5.11　三维速度

我们可借将三个一维函数在一起相乘，得到分子速度的三维密度函数．同时具速度分

量在 u 到 $u+du$，v 到 $v+dv$ 和 w 到 $w+dw$ 间的分子分数为

$$p(u,v,w)du\,dv\,dw$$
$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[\frac{-m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}\right]du \qquad (5.34)$$

我们希望得到一个不计速度方向，大小在 c 到 $c+dc$ 间（其中 $c^2=u^2+v^2+w^2$）的分子的分数。这就是那些速度点落在离原点距离为 c 的厚度为 dc 的球形壳层中的分子(图 5.6)。壳层的体积是 $4\pi c^2 dc$。它就是式 (5.34) 中的 du、dv、dw 在壳层上的积分。所以，密度函数是

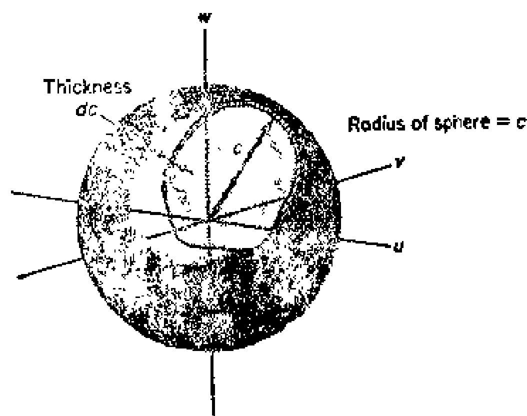


图 5.6 沿轴 X、Y、Z 的分子速度分量 u、v、w 以及在速度空间中在 c 到 $c+dc$ 间的球形壳层。壳层的体积是 $4\pi c^2$ dc

$$p(c)dc=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{-mc^2}{2kT}\right)c^2\,dc \qquad (5.35)$$

这就是 1860 年 Maxwell 导出的表式。

图 5.7 画出了在 n 个不同温度时的式 (5.35)的曲线。当温度升高时，曲线变宽并且峰的尖锐度下降，这是由于平均速度增加和在平均值两边的分布变宽的缘故。分子速度分布的实验测量与 Maxwell 方程一致。［你能否设计一种测量速度分布的实验装置？］

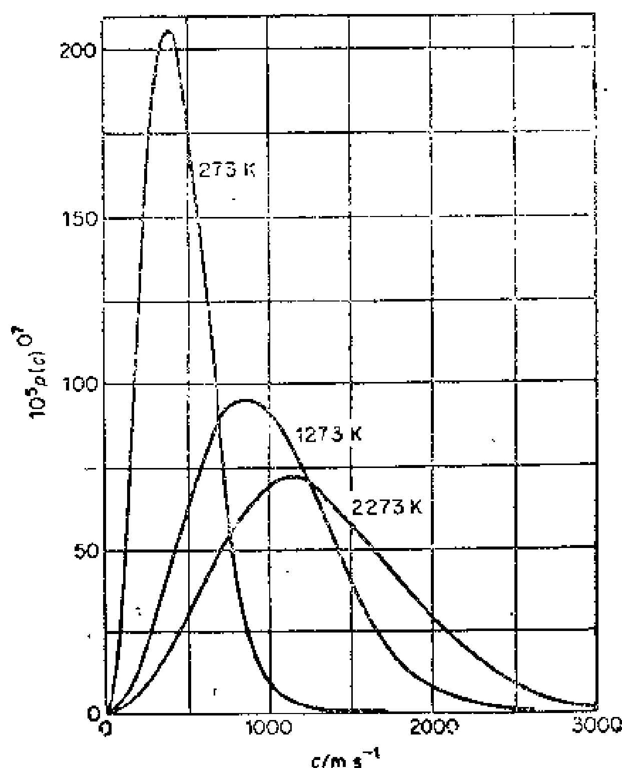


图 5.7 在三个不同温度时，氮中分子速度的相对几率。式 (5.35) 的密度函数 $p(c)$ 对 c 作图。各温度时的最可几速度是在该温度的曲线的极值处

现在我们能计算平均分子速度 $\bar{c}$ 了，应用式 (5.33) 和式 (5.35)，有

$$\bar{c}=\int_0^\infty p(c)\mathrm{d}c=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \exp\left(\frac{-mc^2}{2kT}\right)c^3\,\mathrm{d}c$$

这一积分值可通过下列公式

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}x^3\,\mathrm{d}x=\frac{1}{2a^2}$$

而得到。经过适当的替换，我们有

$$\bar{c}=\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{5.36}$$

注意平均速度稍小于式 (2.14) 所给的均方根速度。

习　题

1. 讨论一个由三个能级组成的集合，其能级间隔相同，都是 ϵ。假设有许多等同粒子占据这三个能级，能级上分子数之比为一几何级数，即 N_j = 2000、200、20。问这一占据情况是否对应于 Boltzmann 分布?
2. 实现 (1) 中指定分布的方法数是 $W=\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!}$。计算 W 值。证明对于其他任一分布，W 将减小（例如将 20 个粒子从最低能级移到最高能级）。
3. O_2 的振动频率是 4.74×10^{13} Hz。假定它可作为简谐振子处理，在 300 K 和 1000 K 时，1 mol O_2 中处在 $v=4$ 的态的 O_2 的平均数是多少?
4. N_2 的基本振动频率为 $\tilde{\nu}=2360\ \mathrm{cm^{-1}}$。假定它是简谐振子，在 500 K 时，只具零点振动能的 N_2 分子的分数是多少?
5. Cl 的电子基态为一间隔 881 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的二重态。画出从 $T=100$ 到 1000 K 的这二重态两个态的相对粒子数 $\frac{N_1}{N_0}$。
6. 在磁感应线密度为 B 的磁场中，一个电子的自旋可有两个不同的方向，其能量为 $\pm\mu_B B$，其中 μ_B 是 Bohr 磁子，$9.27410\times10^{-24}\ \mathrm{JT^{-1}}$。计算在 5 K 和 300 K 时，在一 5 T 的磁场中，处于平衡时在这两能级上的相对电子数。
7. 作出一电子在一 5 T 的磁场中的配分函数 [式 (5.4)] 随温度 T 而变化的曲线图。
8. 量 $\tau=\frac{-\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ (其中 x 是在大气中的高度) 称为温度随高度上升的下降率。证明若 τ 为常数，有 $P/P_0=(T/T_0)^{gm/k\tau}$ 其中 P_0，T_0 是海平面时数值。
9. 推导二维（例如吸附在平的表面上）分子的平均速度，均方根速度和最可几速度的表式。
10. 证明在一气体中，动能在 ϵ 和 $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$ 之间的分子分数为
$$f(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon=[2\pi/(\pi kT)^{3/2}]\mathrm{e}^{-\epsilon/kT}\epsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\epsilon$$
11. 在 (*a*) 氯和在 (*b*) 氧中于 300 K 和 1000 K 时，动能在 0.9 到 1.1 kT 间的分子分数是多少? (见题 10)
12. 推导最可几速度 c_{mp} 的表式为 $c_{mp}=(2kT/m)^{1/2}$。计算 CH_4 分子在 300 K 和在 600 K 时的 CO 平均速度、均方根速度和最可几速度。
13. 在例 5.4 的温度为 2490 K 的 N_2 气体中，平动、转动、振动能分别占 N_2 分子总能量的分数是多少?

14. CO的转动惯量是 14.48×10^{-47} kg m², 转动能级的统计权重为 $2J+1$, 画出在 200 K 和 400 K 时开始10根转动吸收线 ($\Delta J=1$) 的相对强度。

15. 一个 CO 样品的微波光谱中强度极大值出现在从转动能级 $J=6$ 发生的吸收处. 这气体的温度是多少? (题 14)

16. 一钠蒸气样品在一带一小孔的铂样品池中加热, 从小孔户逸出一束钠原子. 速度分析表明: 钠原子数目的极大值出现在速度为 1000 $\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 处. 问钠蒸气的温度是多少?

第6章 热力学第一定律——能量

前面三章讨论了分子水平上的能量。现在回到宏观体系，将能量概念用到宏观过程以展开经典热力学。首先讨论功概念以及怎样在不同过程中测量或计算功。我们将谈一下历史上主要的热的概念以及它与功的关系。于是看到：功与热和一体系内能的变化是怎样相关连的。这一讨论将提供一个新的能量守恒原理的公式——热力学第一定律。最后我们将看到第一定律怎样用于化学反应的能量问题讨论。

6.1 功概念

在力学中，若力 F 所作用的点移动了，则称力作功。例如，一质量为 m 的物体受到重力的作用，作用点就是物体的质心。一大小为 F 的力使其作用点沿该力的作用方向移动一距离 dr，则该力所作的功为

$$dw = Fdr \tag{6.1}$$

对于力的方向和大小都是常数的场合，式(6.1)可在起始位置 r_1 和终了位置 r_2 间积分，得到

$$w=\int_{r_1}^{r_2} F dr = F(r_2 - r_1) \tag{6.2}$$

这样一种恒定力的例子是一物体在地球重力场中的重量。在位移和地球半径相比小时，作用在一质量为 m 的物体上的重力为 $F=mg$，其中 g 是重力加速度。g 值随地球表面不同的点而异，但它有一标准值是 $g=9.80665\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$。为反抗重力举起一质量为 m 的物体，必须施加一等于 mg 的外力。

例6.1 一质量严格等于 1kg 的物体被举高的距离严格为 1m，对这物体作的功是多少？

从式(6.2)，

$w = mgr_2 = (1\text{kg})(9.80665\text{m}\cdot\text{s}^{-2})(1\text{m})$

$= 9.80665(\text{kgm}\cdot\text{s}^{-2}) = 9.80665\text{Nm}$ (牛顿·米)

$= 9.80665\text{J}$ (焦耳)

这例子说明了机械功的基本面貌，即力 F 和其作用点的移动。于是习惯地说：“力作了功”。当功包含着物体的运动时，这概念进一步推广为“力对物体作功”。有时，可以看到一种更戏剧性的说法“力在物体上作成了功”。在热力学中，力学中的大块“物体”变成了“体系”，它包括了有确定边界的固体、液体和气体。于是，功概念推广到体系。功仍然是力和它的作用点位移的乘积，但现在是这样说：“力对体系作功”。

按照国际习惯，定义作在一体系上的功为正值。我们可以想象有一观察者处在体系中间。任何从环境进入体系的东西或由环境作用于体系的东西都给以一正号。

虽然力能“作用于”体系，但力并不“给功于”或“加功于”体系，体系也不“持

有”“含有”或“收受”功。所以，任意一种表述，若它含有功的行为像一物质或功像体系的一个状态函数等意义，就是不正确的。

6.2 体积变化中的功

图 6.1 描绘了一带面积为 A 的活塞的圆柱形气筒中储存体积为 V 的气体。作用于活塞上的外压是

$$P'_{ex} = F/A \tag{6.3}$$

其中 F 是活塞平均重量加上置于其上的任何外加重量所产生力 $\mathbf{F}$ 的数值大小。在平衡时，

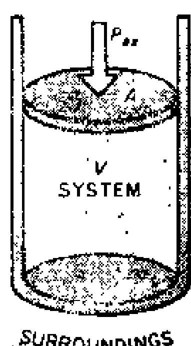


图 6.1 包含一定体积气体的体系及其环境

流体的压力 $P' = P'_{ex}$，所以作用在活塞上的净力为零，它不发生移动。若我们加一重量到活塞上，新的 $P_{ex} > P'$，活塞将在重力的方向上移动。将气体压缩到一较小的体积，直到气体压力增加到一个新的压力 $P = P_{ex}$，于是平衡重新建立。

当活塞向下移动时，功被作于气体上。功元是

$$dw = Fdr = \frac{F}{A}Adr = -P_{ex}dV \tag{6.4}$$

其中 A 是活塞的面积，$dV = -Adr$ 是体积变化元。注意活塞移动一距离 dr 后，气体的体积减少了。因此 dV 是负的并且式 (6.4) 中的减号必须包含在内，这样作于体系的功 dw 就是正的了。

若体积从 V_1 变为 V_2 时，外压保持为常数，则作的功可由式(6.4)积分而算出

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex}dV = -P_{ex}(V_2 - V_1) = -P_{ex}\Delta V \tag{6.5}$$

例 6.2 $10m^3$ 气体在恒压 10^3kPa 下压缩为 $5m^3$，所作的功是多少？

$$w = (-10^3 \times 10^3 \text{Pa})(-5\text{m}^3) = 5 \times 10^6 \text{Pa}\cdot\text{m}^3$$
$$= 5 \times 10^6 \text{J}$$

若一体积的变化是在外压对每一相继的态都是已知的方式下进行的，则可将这一过程画在 P_{ex} 对 V 的图上。这一图称为指示图。图 6.2(a)是一个例子。在压缩中，对体系所作的

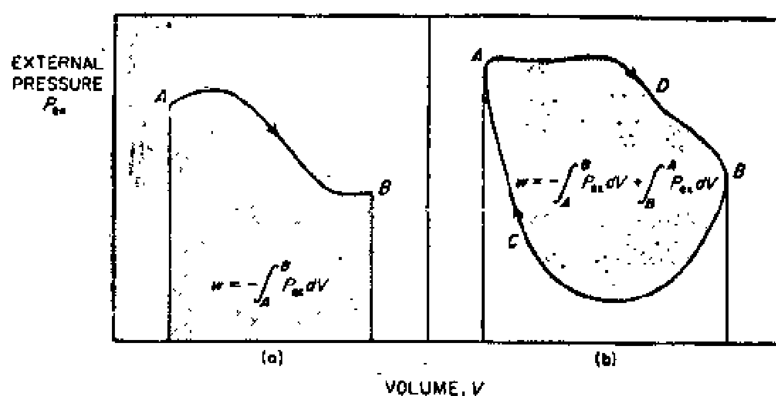


图 6.2 PV 功的指示图：(a)从 A 到 B 的一般过程；(b)循环过程 $ADBCA$

功等于曲线下的面积。

虽然在 P_{ex}-V 图上从点A至点 B 所作的功与所经的具体途径有关。例如，讨论图 6.2(b)中从 A 至 B 的二个不同途径。取途径 ADB 比取途径 ACB 作的功要多，从曲线 ADB 下的面积较大可以明显看出这一点。若我们从态 A 循途径 ADB 至态 B，再循 BCA 回到态A，我们就完成一个循环过程。在这循环中，体系作出的净功可以看出就等于两个过程曲线下面积的差，这就是图 6.2(b)中阴影区面积。

6.3 平衡途径和可逆过程

在物理化学语言中，我们小心地区别变化和过程两个词。当一体系从态 A 变为态 B 时，它发生了一定的变化 $A\rightarrow B$。定义一个变化，我们只需要规定终态和初态。当体系从 A 变化为 B 时，任意态函数$\mathscr{F}$的变化是$\Delta\mathscr{F}=\mathscr{F}_B-\mathscr{F}_A$（终态的$\mathscr{F}$－初态的$\mathscr{F}$）。体系从 A 变化到 B 可以有许多不同方法。任意一条导致 A 变为 B 的途径称为过程。从 A 到 B 的过程规定成是沿 A 到 B 途径体系态的严格的连续衔接，而 A 到 B 的变化则只与初态和终态有关。一个使流体 PVT 发生变化的过程常用如图 6.2 中的指示图上的曲线来代表。

若沿着 P_{ex}-V 曲线上的每一点都是体系的一个平衡态，我们就有了一种很特殊的情况，此时 P_{ex} 恒等于流体自身的压力 P。于是指示曲线变成了体系的平衡曲线。这种情况，图示在图 6.3 中。只有平衡保持时，功才能由物体本身的状态函数，P 和 V 来进行计算。当从 A 到 B的变化是这样进行（或能想象成是这样进行），它通过体系的一组紧接在一起的平衡态，则 A到 B 的过程，称为可逆过程。

要经一可逆过程使一气体膨胀，如图 6.3 所示，则外压力必须这样慢慢地减小使得在每一步气体本身的压力总是刚好等于加在活塞上的外压力。若外压力比平衡压力 P 降低一无限小的值，气体将膨胀 dV；若外压比平衡压力 P 增加一无限小值，则气体将收缩 dV 值。因此平衡途径原则上就是一个可逆途径，但是可逆过程实际上只是一种极限理想情况，这是因为要可逆地完成一个真正的变化，需要无限长的时间。

在平衡状态，$P_x=P$，式(6.4)变为

$$dw=-PdV \text{（可逆）} \tag{6.6}$$

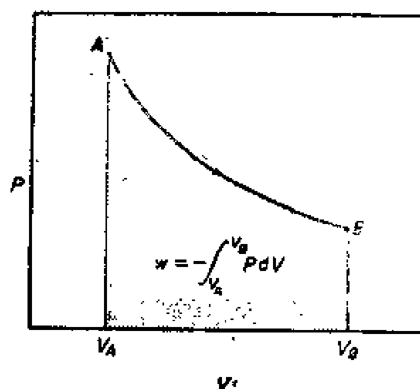


图 6.3 功作于一平衡态流体组成的体系的指示图。此时外压 $P_{ex}=P$

6.4 理想气体的等温可逆压缩

对于恒温时的理想气体，式(6.6)取一种特别简单的形式。因为 $P=nRT/V$，

$$dw=-nRT\frac{dV}{V}=-nRT\,d\ln V \tag{6.7}$$

这式积分，得到

$$w=\int_{V_1}^{V_2}-nRT\,d\ln V$$

其中 V_1 和 V_2 分别是起始和终了的体积。于是

$$w=-nRT(\ln V_2-\ln V_1)=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{6.8}$$

或者，对理想气体，因 $P_1V_1 = P_2V_2$，故有

$$w = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{6.9}$$

例6.3 在300K时，1mol理想气体经一可逆过程从100kPa恒温压缩至400kPa。问需作的功是多少?

$$w = (1\text{mol})(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(300\text{K})\ln\left(\frac{400\text{kPa}}{100\text{kPa}}\right)$$

$$= 3460\text{J}$$

若将储气的圆柱形气筒和活塞一起放在一处于恒温 T 的大量水中，气体的恒温压缩就可以进行。当气体被可逆压缩时，由式(6.9)给出的功 w 作用于气体。就像我们看到过描述的气体分子平动、转动和振动能那样，理想气体的内能只与温度有关。因此理想气体在恒温 T 从 V_1 被压缩到 V_2 时，其内能无变化。当气体被压缩时，活塞的宏观运动被转化成气体分子的微观运动。我们或许会因此预期气体温度将升高。但气体分子与活塞壁的碰撞将能量传给壁，它又反过来传递给包围体系的巨大水浴中的水分子。这个水浴被假定是这样巨大，以致于不会产生可觉察的温度 T 的上升。于是恒温条件得以建立。

6.5 功的一般概念

在力学体系中，功恒为两个项的乘积：一为强度因子，就是力；另一为广延因子，就是位移。对非力学功，也存在类似的公式。

在物理化学中，我们常常对电池中发生的变化有兴趣。在电功的场合，力变成了电池的电动势(emf) E，而微分位移变成了电池放电时，通过外电路传输的电量 $dQ(dQ<0)$。对电池作的功元是 $dw = EdQ$。

我们将不同例子的功总结在表6.1中。[为什么只有 PV 功时出现一负号?]

表6.1 功的例子

强度因子	广延因子	功元 dw
张力 F	位移 l	Fdl
表面张力 γ	面积 A	γdA
压力 P	体积 V	$-PdV$
电动势 E	电荷 Q	EdQ
磁感应强度 B	磁化值 M	BdM

例6.4 液汞在273K时的表面张力是 4.70Nm^{-1}。计算将1.00kg的汞分散成1.00μm直径的球滴所需的最小功。273K时汞的密度是 $13.6\times10^3\text{kgm}^{-3}$。

$dw = \gamma dA$，$w = \gamma(A_2 - A_1) \approx \gamma A_2$，球滴的数目等于汞的体积 (m/ρ) 除以一个球滴的体积 $\left(\frac{1}{6}\right)\pi d^3$。

$$A_2 = (\pi d^2)(m/\rho)\left(\frac{1}{6}\pi d^3\right)^{-1} = 6m/\rho d$$

$$= 6(1.00\text{kg})(13.6 \times 10^3\text{kgm}^{-3})(1.00 \times 10^{-6}\text{m})$$
$$= 441\text{m}^2$$
$$w = (4.70\text{Nm}^{-1})(441\text{m}^2) = 2070\text{Nm}$$
$$= 2070\text{J}$$

6.6 热概念

那些导致温度概念的实验观察也导致热的概念。但，有几个世纪，自然哲学家并不能清楚地区别这两个概念，而常常用了同一名称，将两者均称为卡或卡罗里。在英语中，词温热度传递了同样的混淆性。Edinburgh 的 Josepl Black，在 18 世纪末，是率先解释热和强度因子温度间区别者中的一个。Black 证明了，两物体 a 和 b 间的热平衡要求它们的温度相等，即 $T^a = T^b$。

假设两物体 a 和 b 的 $T^a > T^b$，将两者放置互相接触。于是热将从 a 流向 b，直到 $T^a = T^b$，达到热平衡。热可以如本例所示借传导而从一体系传至另一体系，热也可借辐射（像电磁能）和对流（有实际物质的传送或环流）而传送。

我们决不能说一体系“含有热”。热是一种能量传递的形式，它发生在体系间存在温度梯度时，或体系间有物质传送时。在能量传送结束以后，我们只讨论体系中的能量，而从不说体系中的热。

即使古代人也知道在热和宏观运动间通过摩擦的联系。哲学家十分清楚有关热和小尺码运动间的关系。例如，Francis Bacon 在 1620 年写道：

> 热本身，其本性和实质，是运动而非其他任何东西。……热是一种膨胀的运动，这种膨胀对整个物体总体讲是不均匀的，而是发生在其中较小的部分……火和热的怒潮一经被击中后，由于来回反射，物体获得一种交变的运动，一种永久不息的颤动、来回撞击和斗争。

虽然将热作为一种运动的概念并无困难，但正确理解热和功之间关系却有一段长而费力的历史。最早，热被错误地认为是一种无重量、不能被破坏的流体，而功则是人和马用汗和艰苦工作所做成的一些事。1798 年，Benjamin Thompson 在 Munich军工厂中，研究了用马力钻大炮炮筒，并计算出了*热的功当量* $J = w/q = 5.46\text{Jcal}^{-1}$（用我们的单位，不是他的单位）。1852 年，Judins Robert 做了一个从重物下落和水加热的计算，得到 $J = 3.56$ Jcal^{-1}。今天，卡(caloue)已不再是一个独立单位，按国际定义，严格地有 $J = 4.184\text{Jcal}^{-1}$。

6.7 封闭体系的热力学第一定律

一封闭体系被定义为有这样边界的体系，它允许能量通过但不让物质粒子通过。环境能对体系作功 w，热 q 能流经体系的壁。功 w 和热 q 二者都对体系内能的变化 ΔU 有贡献，所以若 U_B 是终态能量，U_A 是初态能量，有：

$$U_B - U_A = \Delta U = q + w \tag{6.10}$$

式(6.10)是热力学第一定律的数学叙述。乍看，这似乎是一个显而易见因而是无意义的叙述。为什么科学巨匠像 Joule 和 Helmholtz 等要花了这么多精力，经历上半个 19 世纪以建立它呢？

式(6.10)的重要性在于我们所写符号的内含意义。ΔU是体系状态函数——一个与过

程过去的历史或细节无关而只与初、终态有关的量的变化。但，量q和w不是状态函数。例如，我们在图6.2中看到，作在一体系上的功与从初态到终态的特殊途径（在P-V图上）有关。所以，式(6.10)的内含意义是：虽然q和w不是状态函数，它们的和却总是状态函数。

6.8 严格微分和态函数

在变化愈来愈小的极限情况时，式(6.10)变为

$$dU = dq + dw \tag{6.11}$$

尽管量dU,dq和dw写成同样符号，它们并非同一类型的数学函数。我们必须区分两类微分。那些得自态函数微分的称为严格微分。例子有dU,dV和dT等。要积分一个严格微分，仅需知道体系的初、终态即可。例如，讨论内能的微分dU在二个态A和态B间的内能变化是

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$$

我们并不需要知道从A到B的特殊过程。

相反，讨论量dw.这是一个非严格微分。因为w不是状态函数，所以它不是一个状态函数的微分。除非我们知道导致A到B过程的严格途径，我们无法在初态A和终态B之间积分dw。在图6.2的指示图中我们看到过这一要求的图例说明。体系从A到B时，作用于体系上的功与这过程在P_{ex}-V图上的特定曲线有关。

现在我们能评价式(6.11)的意义了。尽管dq*和dw*不是严格微分，但它们的加和$dq+dw$总是一个严格微分dU，并因此定义了一个态函数U。这一事实是能量守恒原理应用到由于热输送和功而使一体系发生变化时的重要数学结果。式(6.11)是热力学第一定律的一个重要的数学叙述。

当一态函数是两个或多个独立变量的函数时，其全微分总能写成因各个独立变量发生变化而引起的偏微分项的加和。例如，若U是V和T的函数，即$U(V,T)$，其全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \tag{6.12}$$

函数$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$是温度不变时$U$关于$V$的偏导数。它给出了当$T$保持不变时$U$随$V$的变化。函数$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$是$V$保持不变时，$U$关于$T$的偏导数（这函数就是我们早已遇到过的$C_v$——恒容热容）。图6.4表明了式(6.12)的几何意义。在(U,V,T)空间中，$U(V,T)$是一个曲面。偏导数是这个曲线面上沿T或V为常数的曲线的斜率。

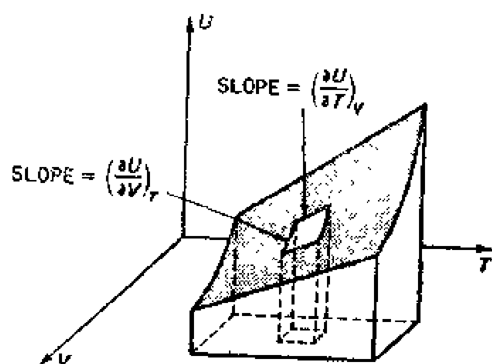


图6.4　内能U作为T和V的函数。偏导数$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T$和$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$的几何意义

* 有些著作中将它们记为δq δw——译注

6.9 焓

内能 U 是一个特别适合于恒容条件下应用的状态函数。但是,大多数化学实验室中的实验并不是在恒容的容器中进行的，而通常是在恒压（或近乎恒压）条件下进行。于是自然的独立变量是 P 和 T。为了应用这些独立变量，定义了一个新的态函数 H，称为焓或热焓（由希腊字"in warmth"而来）。

$$H = U + PV \tag{6.13}$$

[为什么 H 是一态函数？]

对于一体系从初态(1)到终态(2)的变化，

$$(H_2 - H_1) = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

或

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{6.14}$$

讨论图 6.5 中的一个类似于图 3.11 中所示的实验，但现在不是恒容 V，而是恒压 P。当电能通过加热线圈输入流体时，部分变为液体的内能，部分变为流体在恒压时膨胀的功，$-dw = PdV$。从式(6.13)，在恒压时，$dH = dU + PdV$。

恒压时，H 的温度系数是

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{6.15}$$

C_P 称为恒压热容。我们只要测得输入体系的电能值和因此而引起的温度升高值，就可计算出 C_P 值来。若我们知道 C_P，就可以算出在恒压时随温度变化而发生的焓 H 的变化

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \tag{6.16}$$

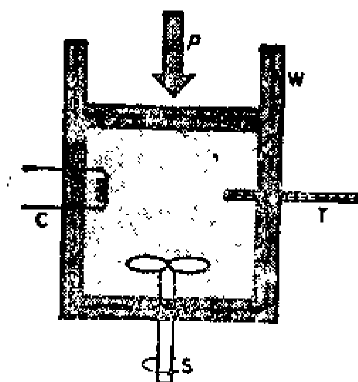


图 6.5 电能输入一恒压 P 的体系。测量恒压热容 C_P；C，加热线圈；S，搅拌器；T，温度计；W，绝热壁

例 6.5 从 180 到 310K，在 100kPa 时 $CS_2(l)$ 的 C_P（用 $JK^{-1}mol^{-1}$ 为单位）符合经验式 $C_P = A + BT + CT^2$，为 $C_P = 77.28 - 2.07\times10^{-2}T + 5.15\times10^{-5}T^2$ 经实验测定所得到 C_P 值与上式算出值间的符合精度佳于 2%，当 1molCS_2 在 100kPa时，从 180K 加热到 310K 时，其 ΔH 是多少？

从式(6.16)，在恒压时

$$\Delta H = \int_{180}^{310}(A + BT + CT^2)dT = \left[AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3\right]_{180}^{310}$$

$$= 77.28(310 - 180) - \frac{2.07\times10^{-2}}{2}(310^2 - 180^2)$$

$$+ \frac{515\times10^{-5}}{3}(310^3 - 180^3)$$

$$= 10050 - 660 + 410 = 9800J$$

6.10 Cp 和 Cv 的差

恒压热容 $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ 通常大于恒容热容 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$，这是因为在恒压时，传入物体

的部分热要用于膨胀物体所作的功而不是加热物体，而在恒容时，所有热都只用于升高温度。C_P-C_V 差的方程推导如下：$C_P-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$。因为 $H=U+PV$，

$$C_P-C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

将式(6.12)在恒压时除以 dT，有：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

将此式代入前一式，得

$$C_P-C_V=\left[P+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.17}$$

项 $P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 是体系反抗外压 P 体积变化而对 C_P 的贡献。另一项$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 是由于体积增加时因反抗物质内聚力所需能量而对 C_P 的贡献。项$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$称为内压。对于液体和固体，它们有强的内聚力，这一项通常就大。与此相反，对于气体，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 一般与 P 相比，都是小的。

对理想气体，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P=0$。理想气体的分子间不存在内聚力。还有，对理想气体，$V=\frac{nRT}{P}$，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{nR}{P}$，式(6.17)变为

$$C_P-C_V=nR\ (\text{理想气体}) \tag{6.18}$$

[氩的 C_V 是每摩尔$\frac{3}{2}R$，其 C_P 是多少？]

6.11 相变焓

固体熔融、液体气化、固体升华或固体从一种晶体结构变为另一种晶体结构等变化，称为相变或聚集态变化。

相变时，将伴随有物体内能和焓的变化。例如，



液体水⇌水蒸汽

$$\Delta H\ (\text{气化})=H(H_2O,g)-H(H_2O,l)$$

在这两种聚集态中，水分子的内部动能和势能是十分不同的。在凝聚相中的分子间势能要比在气相中的负得多。这种来源于分子间净吸引力的凝聚能是当气体物质温度下降到该物质液体的沸点以下时，气体凝聚为液体的原因。

若一物体从 T_1 被加热到 T_2，并有一相变发生在这区间中，则在计算温度变化而引起的总 ΔH 中必须将相变的 ΔH 也包括入内。图 6.6 中，将一摩尔 H_2O 的焓对 T 作图。注意在熔点和沸点时 H 的跳跃。相变的 ΔH 有时也称为潜热，以与历史上 Joseph Black(1760) 的术语相一致。

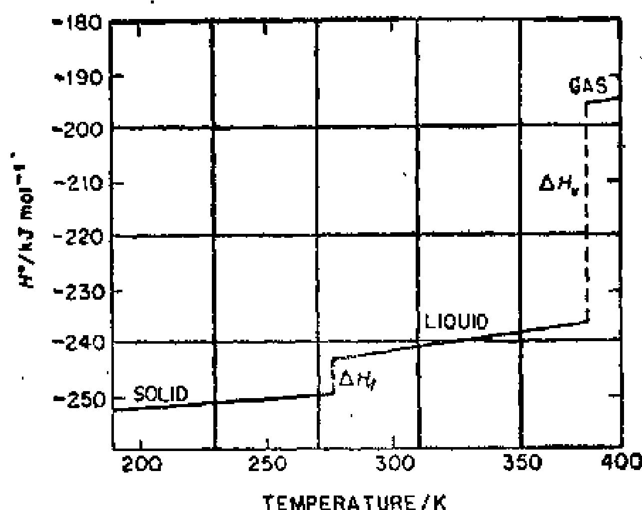


图 6.6 作为温度 T 函数的 H_2O 的焓 $H°$。不连续发生在相转变点，即在 $P°$ 时固体的熔点和液体的沸点

例 6.6 1mol H_2O 在 101kPa 时，从 353K 加热到 393K，其 ΔH 是多少？已知下列数据

$C_P(l, H_2O) = 75.0 JK^{-1}mol^{-1}$

ΔH （气化） $= 47.3 kJmol^{-1}$，在 373K

$C_P(g, H_2O) = 35.4 JK^{-1}mol^{-1}$

$$\Delta H = \int_{353}^{373} 75.0 dT + 47300 + \int_{373}^{397} 35.4 dT = 49500 J$$

6.12 化学反应的 ΔU

现在我们来讨论发生化学反应体系的内能 U 和焓 H。这一主题，传统上称为热化学。若一化学反应发生在一孤立体系中，体系的内能 U 为一常数，使某些化学能可能转化成热能或分子间能，或反过来转化。

作为一个化学反应的例子，讨论反应 $2H_2 + O_2 = 2H_2O$。在某一指定温度和压力时产物的内能并不等于同一温度和压力下的反应物的内能之和。我们定义

$$\underset{T_1,P_1}{\Delta U(\text{反应})} = \underset{T_1,P_1}{U(\text{产物})} - \underset{T_1,P_1}{U(\text{反应物})} \tag{6.19}$$

经配平后的反应方程指出：

$$\Delta U = 2U_{H_2O} - 2U_{H_2} - U_{O_2} \tag{6.20}$$

这里 U_j ($j = H_2O, H_2, O_2$) 表示各物质每摩尔的内能。标准符号规定用一下标或一括号来表示一外延热力学量是单位物质量时的值。因此 U_{H_2} 或 $U(H_2)$ 是每单位 H_2 量的内能值，用SI 单位是 $Jmol^{-1}$。

我们用同样方法写反应的 ΔH

$$\Delta H = 2H_{H_2O} - 2H_{H_2} - H_{O_2}$$

注意对于化学反应，符号 ΔX 的意义总是"产物的 X 值－反应物的 X 值。"

通式可写成

$$\Delta U=\sum\nu_jU_j \text{ 和 } \Delta H=\sum\nu_jH_j \qquad (6.21)$$

其中 v_j 是反应方程中的计量系数，并对产物为正，对反应物为负。注意 ν_j 是一无量纲的数，在 SI 单位中，U_j 或 H_j 的单位是 $Jmol^{-1}$，所以 ν_jH_j 和 ν_jU_j 的单位也是 $Jmol^{-1}$。反应的 ΔU 或 ΔH 总是用单位 $Jmol^{-1}$ 表示。

这里，每摩尔是指什么？一个回答是指该反应经配平的方程所指定的计量混合物中的每摩尔反应物或产物。* 记住（第 3 页）摩尔是指某一指定实体集团中具有的实体数为 Avogadro 常数。因此，对 $2H_2+O_2=2H_2O$，反应的 ΔH 是指对于 1 摩尔的 $2H_2+O_2$的混合物，即 $2L$ 个 H_2 分子加 L 个 O_2 分子。

另一个定义方法是：反应的 ΔU 或 ΔH 用反应的程度（第 5 页）来表示。于是 ΔU（反应）$=\Delta U/\xi$。因为 SI 单位中，ξ 的单位是摩尔，所以反应的 ΔU，在 SI 单位中，仍为$Jmol^{-1}$。

6.13 反应 ΔU的测量

化学反应的 ΔU 可在一弹量热计中测量。弹量热计如图 6.7 所示，反应室（弹）由高强度合金构成，其上装配有导电接头和一加热丝以引发反应。弹被浸在大容积的水中，在水中装配了加热线圈和精密测量温度的设备。盛水的容器是热绝缘的，这样在实验时，实际上没有能量从量热计流散到周围环境中。

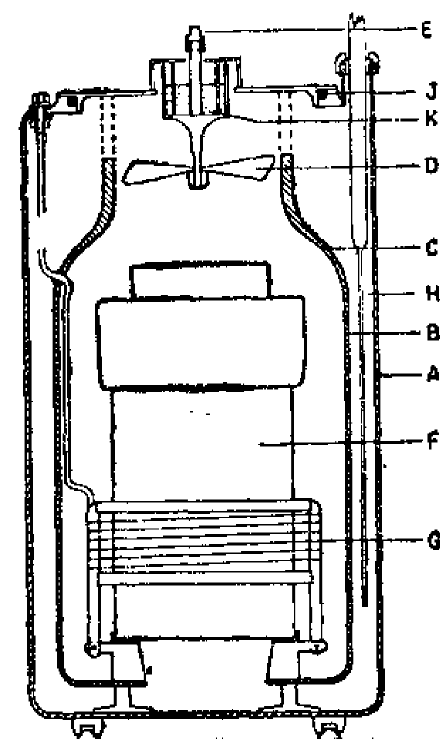


图 6.7 一套完全的弹量热计：A.镀铑的铜桶；B.柱形不锈钢屏（差的热传导体），由两部分构成；C.在 B 的两部分间的不透水的密封物；D.搅拌器；E.轴套；F.弹；G.电加热器；H.铂丝温度计；J.氯丁橡胶 O 圈封口；K.油封口[H.A.Gundy, D.Harrop, A.J.Head 和 J.B.Lewis, J.Chem, Thermodynamics,1,331 (1969)]

在大多数情况下被研究的反应是燃烧反应。反应物样品被放置在反应物容器中，其中已装好引燃丝。弹被充以适当高压力的氧气。当整个仪器已达平衡温度，点燃引燃丝以引发燃烧，燃烧快速达到完全。记录下盛水器中的温度上升 ΔT。

在体系冷却到原始温度后，仔细测量经加热线圈被导入体系的电能 I^2Rt——它恰能使体系产生一等于反应实验所产生的 ΔT.在反应实验中，水及其容器+弹+反应混合物组成了一个孤立体系，因此对整个体系，$\Delta U=0$.所以起反应的化学物质的 ΔU 必严格等于但具相反符号的水和盛水器和弹在一起的量热计体系的 ΔU。若反应的程度(由产物分析确定)

$$\Delta U = 0 = \xi\Delta U\text{（反应）} + \Delta U\text{（量热计）}$$

$$\Delta U\text{（反应）} = -\Delta U\text{（量热计）}/\xi \tag{6.22}$$

在实验第二部分所测量的电能等于 ΔU（量热计），得到

$$\Delta U\text{（反应）} = \Delta U_r = -I^2Rt/\xi.$$

化学反应的 ΔU_r 值与被测量时的温度有关。例如，讨论反应



$$2H_2+O_2=2H_2O \quad \Delta U_r(T)$$

因为 ΔU_r 只与规定的初、终态有关，我们可以认为反应在恒温 T 时发生，然后让产物被反应中释放出的热从 T 加热到 $T+\Delta T$。这后一步的ΔU是 C_V（产物）ΔT。所以我们所测量的反应的 ΔU_r 是在规定的反应物的起始温度 T 时的 ΔU_r。在热力学数据表中，通常选取25℃(298.15K)作为反应温度。

6.14 从 ΔU 计算 ΔH

许多反应是在弹量热计中研究的。这些测量给出了反应的 ΔU，但是我们常常需要知道 ΔH.从式(6.13)，$H=U+PV$.因此

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{6.23}$$

这里 $\Delta(PV)$是指 PV（产物）$-PV$（反应物）。

对于一个只包含液体和固体的反应，$\Delta(PV)$是这样的小，所以通常均予忽略。但，对于产物或反应物为气体的反应，$\Delta(PV)$可能相当大。讨论一个所有反应物和产物都是气体的一般反应



$$aA+bB=cC+dD \tag{6.24}$$

我们记 $\Delta\nu=c+d-a-b$。对于理想气体，$PV=nRT$，所以，对于每摩尔反应，在恒温 T 时，有 $\Delta(PV)=(\Delta\nu)RT$.因此对理想气体反应，式(6.23)变成

$$\Delta H_r = \Delta U_r + (\Delta\nu)RT \tag{6.25}$$

若式(6.24)中的任一反应物或产物是液体或固体，则和气体相比，它们对 $\Delta(PV)$ 的贡献可予忽略。有许多量热研究是在恒压反应量热计中进行的。用这些设备，可以直接计算反应焓 ΔH.于是如果需要的话，可从式(6.25)计算ΔU。

例6.7 对于反应S（斜方晶体）$+O_2=SO_2$，$\Delta U_r(298\text{K})=-298\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta H_r$ 是多少?

若忽略固体反应物，$\Delta\nu=0$,因此从式(6.25)，

$$\Delta H_r = \Delta U_r$$

例6.8 对反应 $\frac{3}{2}H_2+\frac{1}{2}N_2=NH_3$，$\Delta U_r(298\text{K})=-43.5\text{kJmol}^{-1}$，$\Delta H_r$ 是多少?

$\Delta\nu = -1$　　从式(6.25)

$$\Delta H_r = -\Delta U_r RT$$
$$= -43500-(8.314\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})(298\mathrm{K})$$
$$= -46.0\mathrm{kJmol^{-1}}$$

6.15 Hess 定律

作为热力学第一定律的直接结果，任一化学反应的 ΔU 或 ΔH 与途径无关，即，与可能出现的任意一种特殊的中间反应无关。这一原理，首先为 G. H. Hess (1840) 从实验建立，称为热总和不变定律。若这定律不正确，则可能让一在孤立体系中的反应循一途径（反应热为 ΔU_1）进行，然后再循另一途径（反应热为 ΔU_2）方向进行，于是产生或破坏了能量 $\Delta U=\Delta U_1-\Delta U_2 \neq 0$。

应用 Hess 定律，常可能借测量其他反应，而计算某一反应的 ΔH 或 ΔU.例如



(1) $COCl_2(g)+H_2S(g)=2HCl(g)+COS(g)$　　$\Delta H(298\mathrm{K})=-78705\mathrm{Jmol^{-1}}$



(2) $COS+H_2S=H_2O(g)+CS_2(l)$　　$\Delta H(298\mathrm{K})=3420\mathrm{Jmol^{-1}}$



(3) $COCl_2+2H_2S=2HCl+H_2O(g)+CS_2(l)$　　$\Delta H(298\mathrm{K})=-75285\mathrm{Jmol^{-1}}$

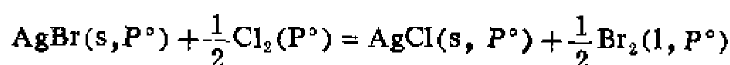
我们常写 298K 来代替 298.15K 或 25℃。Hess 定律大大扩展了热力学数据的范围。例如，我们可以计算任一反应的 ΔH，只要我们已经知道其反应物和产物的燃烧热即可。

6.16 标准态

为规定一个反应的 ΔH（或 ΔU），必须写出严格的化学方程并规定好所有反应物和产物的状态。一纯物质的热力学状态借指定其温度和压力而规定。下面是两个例子，在其中 $P^\circ=101.32\mathrm{kPa}$（1 标准大气压）。



$$CO_2(P^\circ)+H_2(P^\circ)=CO(P^\circ)+H_2O(g,P^\circ)\qquad \Delta H^\circ(298.15\mathrm{K})=41160\mathrm{Jmol^{-1}}$$



$$AgBr(s,P^\circ)+\frac{1}{2}Cl_2(P^\circ)=AgCl(s,P^\circ)+\frac{1}{2}Br_2(l,P^\circ)$$

$$\Delta H^\circ(298.15\mathrm{K})=28670\mathrm{Jmol^{-1}}$$

按照国际约定，为记载热力学数据而选用的所有物质的标准态是它们在 $P^\circ=101.32$ kPa 时的态。另外，若物质是气体，其标准态就是理想气体的态（理想气体状态的热力学数据可从气体状态方程算出），符号的上标° 指出数值取自标准压力 P°，并且对气体又是在理想气体条件下取的。要紧的是记住这里上标°并非指温度的规定值。

6.17 化合物的生成焓

在化学能量学中，化学元素这一客体从不变化——我们并不讨论核反应。所以，为了方便，另一个国际习惯规定，在 $P^\circ=101.32\mathrm{kPa}$ 和 298.15K 时化学元素的最稳定态的焓被规定为零.这一状态是焓数据的参考标准态.例如氧的参考态是 O_2 气体在 P°和298.15 K 时作为理想气体的状态。在这状态，$H^\circ_{298}(O_2)=0\mathrm{Jmol^{-1}}$。对于 O_3 或 O 原子，在 P° 和

298.15K 时的 H° 并不规定为零。对碳，在 P° 和 298.15K 时，存在有两种晶态，最稳定的固态是石墨，所以规定它在参考态时的 $H^\circ_{298}=0$。对金刚石，$H^\circ_{298}=1900\text{Jmol}^{-1}$。[若 1.00mg 金刚石和 1.00mg 石墨各自在一弹量热计中燃烧，哪一种燃烧产生的热多？]

因此

$$H^\circ_f(298\text{K})=0 \qquad \text{对在参考态的元素}$$

在其他温度，H°_f 不为零而是某些其他值，若元素的 C°_P 已知，可以计算出它来。对于一个与在参考态时具相同形式的元素，

$$H^\circ_f(T)=\int_{298}^{T}C^\circ_P(T')\mathrm{d}T'$$

积分变量加"撇"(T')以区别于上限(T)。[这方程对 $Br_2(g)$ 适用吗？]

任一化合物的标准生成焓 ΔH°_f 就是从其元素生成这一化合物的反应的 H°_f。所有反应物和产物均在 $P^\circ=101.32\text{kPa}$。但是可以有不同温度时的生成焓，所以生成反应的温度必须分别注明。上标°并不指示温度而仅指示 P° 以及气体是理想气体等事实。元素是在它们的参考态形式，例如对碳是石墨而不是金刚石。描述溶液中组份的标准态将稍后讨论，直到现在我们讨论的全都是纯物质的问题。例如，在 298.15K，



$$\text{S（斜方）}+O_2=SO_2 \qquad \Delta H^\circ_f(298\text{K})=-296.9\text{kJmol}^{-1}$$



$$2\,Al+\frac{3}{2}O_2=Al_2O_3 \qquad \Delta H^\circ_f(298\text{K})=-1669.8\text{kJmol}^{-1}$$

热化学数据可方便地列成标准生成焓 ΔH°_f 的表。一些选自国家标准局 (National Bureau of Standards) 编著物中的例子见附录的表 A.1。任一反应在 298.15K 的标准焓可从表中所列产物和反应物的 ΔH°_f 的差立即求出。许多热化学数据是得自燃烧热测量值。如果一个化合物，它的所有的燃烧产物的生成热都已知，则它的生成热就可以从其燃烧热计算出。例如，以下反应均在 298.15K：



$$(1)\ -1\left[C_2H_6+\frac{7}{2}O_2=2CO_2+3H_2O(l)\right] \qquad \Delta H^\circ_f=-1560.1\text{kJmol}^{-1} \qquad (-1)$$



$$(2)\ 2[\text{C（石墨）}+O_2=CO_2] \qquad \Delta H^\circ_f=-393.5\text{kJmol}^{-1} \qquad (2)$$



$$(3)\ 3\left[H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O(l)\right] \qquad \Delta H^\circ_f=-285.8\text{kJmol}^{-1} \qquad (3)$$

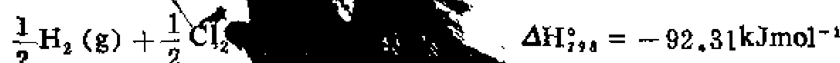


$$(4)\ 2C+3H_2=C_2H_6 \qquad \Delta H^\circ_f=-84.3\text{kJmol}^{-1}$$

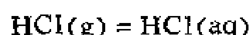
6.18 水溶液中反应的 ΔH

对于水溶液中的化学反应（包括许多无机和生化反应），我们不能应用作为纯晶体、液体和气体的化合物的 [illegible] 值。一化合物在水中（或其他任一溶剂中）溶解的 ΔH 与溶液的最终浓度有关。但最 [illegible] 数据是指对"无限稀释溶液"而言，实际上是指一溶液浓度约为 0.01molL^{-1} 或更 [illegible] ΔH°_f(aq)。

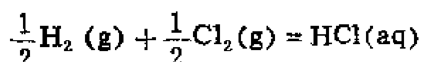
ΔH°(aq) 是借结合纯物 [illegible] 的 Δ [illegible] 数 [illegible] 验测定的化合物在大量水中溶解的 ΔH 数据而得到。例如，



$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2 \text{[illegible]} \qquad \Delta H^\circ_{298}=-92.31\text{kJmol}^{-1}$$



$$HCl(g) = HCl(aq) \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -75.14\text{kJmol}^{-1}$$

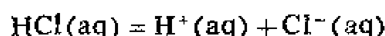


$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(aq) \qquad \Delta H^{\circ}_f(298\text{K},aq) = -167.45\text{kJmol}^{-1}$$

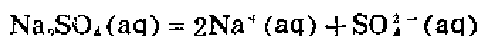
数值-167.45kJmol^{-1}是作为在无限稀释水溶液中的 HCl 的标准生成焓而列于表中的。这些$\Delta H^{\circ}_f(aq)$数值可按通常方式结合起来给出大量水溶液中反应的$\Delta H^{\circ}(aq)$。

6.19 离子生成焓

电解质在水中的稀溶液将解离成离子。例如



$$HCl(aq) = H^+(aq) + Cl^-(aq)$$



$$Na_2SO_4(aq) = 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

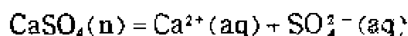
因此，假使我们能够将单个离子的$\Delta H^{\circ}_f(aq)$列成表，则我们就能节省大量的篇幅。从这些离子的数据可以结合产生由这些离子导出的各种可能化合物的$\Delta H^{\circ}_f(aq)$。

但是没有一个方法能测量1摩尔全带相同电荷的气体离子溶液的ΔH.所以，我们采用这样一个惯例：任意选定298.15K时H^+离子的$\Delta H^{\circ}_f(aq)$等于零。于是所有其他离子的值都可以相对于这一标准而定出。例如，讨论 HCl

$$\Delta H^{\circ}_f(HCl,aq) = \Delta H^{\circ}_f(H^+) + \Delta H^{\circ}_f(Cl^-)$$

从实验，$\Delta H^{\circ}_f(HCl,aq) = -167.4\text{kJmol}^{-1}$和惯例$\Delta H^{\circ}_f(H^+,aq) = 0$，可得到$\Delta H^{\circ}_f(Cl^-,aq) = -167.4\text{kJmol}^{-1}$.于是我们可以取 NaCl 的实验值$\Delta H^{\circ}_f(aq) = -407.1\text{kJmol}^{-1}$结合$Cl^-$的值，就得到$\Delta H^{\circ}_f(Na^+) = -239.7\text{kJmol}^{-1}$.循此，就能建成一张所有有关离子的表。一些普通离子的相应数值见表 A.3

例6.9 从标准离子焓和ΔH°_f，计算298K时下列反应的ΔH°



$$CaSO_4(n) = Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= \Delta H^{\circ}_f(Ca^{2+}) + \Delta H^{\circ}_f(SO_4^{2-}) - \Delta H(CaSO_4) \\ &= -543.0 - 907.5 - (-1432.7) \\ &= -17.8\text{kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

6.20 反应焓的温度依赖关系

常常碰到：ΔH在某一温度测量而我们却需要知道另一温度时的值。写$\Delta H = \Delta H$(产物)$-\Delta H$（反应物），将两边在P恒定时对T微分：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P(\text{产物}) - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P(\text{反应物})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = C_P(\text{产物}) - C_P(\text{反应物}) = \Delta C_P \qquad (6.26)$$

G.R.Kirchhoff 在1858年首先得到这一方程。它表明：反应焓随温度的变化率等于产物和反应物热容C_P的差。

热容本身也随温度而变。不过通常应用所讨论温度范围内热容的平均值已足够精确。

例6.10 $H_2O(g) = H_2 + \frac{1}{2}O_2$ 在291K时的$\Delta H^{\circ} = 241750\text{Jmol}^{-1}$. 308K时的$\Delta H^{\circ}$是多少？在此

小温度范围内，C_P 的有效值为 $C_P(H_2O,g)=33.56$，$C_P(H_2)=28.83$，$C_P(O_2)=29.12$ $JK^{-1}mol^{-1}$，用方程(6.26)，

$$\Delta C_P = C_P(H_2) + \frac{1}{2}C_P(O_2) - C_P(H_2O,g)$$

$$= 28.83 + 14.56 - 33.56 = 9.83 JK^{-1}mol^{-1}$$

从式(6.26)

$$\int_{291}^{308} d(\Delta H^\circ) = \int_{291}^{308} \Delta C_P\, dT = 9.83 \int_{291}^{308} dT$$

于是有 $\Delta H^\circ(308K) - \Delta H^\circ(291K) = 9.83(17) = 170 Jmol^{-1}$

$\Delta H^\circ(308K) = 241920 Jmol^{-1}$

实验热容数据可表成幂级数：

$$C_P = a + bT + cT^2 \tag{6.27}$$

表 6.2 中是这一热容方程的一些例子．这些三个项的方程在从 273 到 1500K 的温度范围内与实验数据符合的程度约在 0.5%以内。将 ΔC_P 的级数表式代入式(6.26)，并进行积分。

表6.2 在压力 $P^\circ = 101.32$kPa时的气体热容(273到1500K)

气体	$C_P = a + bT + cT^2$ (C_P单位为$JK^{-1}mol^{-1}$)		
	a	$b\times10^3$	$c\times10^7$
H_2	29.07	−0.836	20.1
O_2	25.72	12.98	−38.6
Cl_2	31.70	10.14	−2.72
Br_2	35.24	4.075	−14.9
N_2	27.30	5.23	−0.04
CO	26.86	6.97	−8.20
HCl	28.17	1.82	15.5
HBr	27.52	4.00	6.61
H_2O	30.36	9.61	11.8
CO_2	26.00	43.5	−148.3
苯	−1.71	326.0	−1100
正己烷	30.60	438.9	−1355
CH_4	14.15	75.5	−180

于是，在恒压 P° 时，标准焓变化为

$$d(\Delta H^\circ) = \Delta C_P dT = (A + BT + CT^2)dT$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_0 + AT + \frac{1}{2}BT + \frac{1}{3}CT^3 \tag{6.28}$$

其中 A,B,C 等是式(6.27)中单个 a、b、c 的加和。ΔH°_0 是积分常数。从任何一在已知温度 T 时测量的 ΔH° 就可以算出常数 ΔH°_0——0K 时的标准反应焓，于是在任何其他温度（在热容方程正确的范围内）的ΔH°可从式(6.28)计算出。

6.21 键焓

在许多情况下，作为一种良好的近似，可以将分子的生成焓表为形成该分子的键的一种加和性质。这一公式关系导致出现了键能和键焓的概念。

讨论一使原子 A 和原子 B 间的键 A—B 断裂的反应：A—B→A+B。就这反应来讲，A—B 的键能或键焓有以下各种定义：

1. 在绝对零度时的反应能，$\Delta U^\circ(0K)$

2. 在绝对零度时的反应焓，$\Delta H^\circ(0K)$

3. 在 298.15K 时的反应焓，$\Delta H^\circ(298.15K)$

前两个定义在讨论分子结构时有用，因为这常要述及 0K 时分子解离的光谱数据。我们则将应用最后一个定义，因为它对热化学计算最方便。客体 A 和 B 并不必须是原子，它们也可以是分子的碎片。例如，乙烷 C—C 键的 ΔH° 是反应 $C_2H_6=2CH_3$ 的 $\Delta H^\circ(298K)$

对一指定的键，键焓 ΔH°(A—B)还与该键所在的特殊分子以及它在分子中所处特殊位置有关。例如，讨论 CH_4，并假设 H 原子从其上移去，一次只一个：

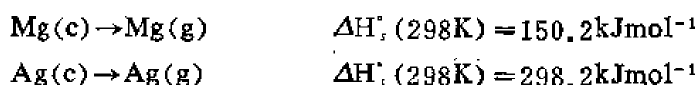
(1) $CH_4=CH_3+H$　　$\Delta H^\circ\sim422kJmol^{-1}$

(2) $CH_3=CH_2+H$　　$\Delta H^\circ\sim364kJmol^{-1}$

(3) $CH_2=CH+H$　　$\Delta H^\circ\sim385kJmol^{-1}$

(4) $CH=C+H$　　$\Delta H^\circ\sim335kJmol^{-1}$

对于许多目的少一些细节的信息是合适的。例如，甲烷中的四个 C–H 键是完全相等的，若我们想象 CH_4 解离为一个 C 原子和四个 H 原子，我们可以将这一反应的焓的四分之一定为等于 CH_4 中 C—H 键的平均 ΔH°。相应的反应是$CH_4=C(g)+4H$。所以，为了计算这样一种平均键焓值，需要由它们的原子生成分子的生成焓。一个元素的原子化ΔH°就是在标准状态时这元素转化为在标准态的原子的ΔH°。我们能用元素的原子化ΔH°，从标准生成焓来计算键焓。在大多数情况时，都不难得到元素转化为单原子气体的ΔH°。在金属的场合，这就是升华为单原子状态的ΔH_s°。例如



$$Mg(c)\rightarrow Mg(g)\qquad \Delta H_s^\circ(298K)=150.2kJmol^{-1}$$

$$Ag(c)\rightarrow Ag(g)\qquad \Delta H_s^\circ(298K)=298.2kJmol^{-1}$$

在其他场合，原子化ΔH°可得自双原子气体的解离能。例如



$$\frac{1}{2}Br_2(g)\rightarrow Br(g)\qquad \Delta H^\circ(298K)=111.9kJmol^{-1}$$



$$\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow O(g)\qquad \Delta H^\circ(298K)=249.2kJmol^{-1}$$

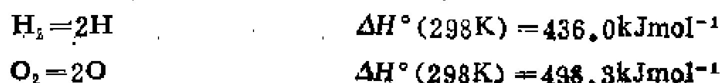
一个最重要的原子化 ΔH°是石墨的升华热，因为所有有机分子的键焓与它有关。



$$C\text{（石墨）}\rightarrow C(g)\qquad \Delta H_s^\circ(298K)=716.68kJmol^{-1}$$

一些元素的原子化焓见表6.3。

作为一个例子，我们来应用热化学数据以确定水中二个 O—H 的平均H°

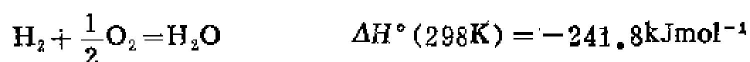


$$H_2=2H\qquad \Delta H^\circ(298K)=436.0kJmol^{-1}$$

$$O_2=2O\qquad \Delta H^\circ(298K)=498.3kJmol^{-1}$$

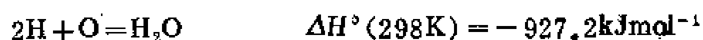
表 6.3　元素的标准原子化焓 ΔH°(298K)

元　素	$(\Delta H^{\circ}_{298}$(kJmol⁻)	元　素	ΔH°_{298}(kJmol^{-1})
H	217.97	N	472.70
O	249.17	P	333.8
F	78.99	C	716.68
Cl	121.68	Si	455.6
Br	111.88	Hg	60.84
I	106.81	Ni	425.14
S	278.81	Fe	404.5



$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=-241.8kJmol^{-1}$$

所以



$$2H+O=H_2O \qquad \Delta H^{\circ}(298K)=-927.2kJmol^{-1}$$

这是生成两个 O—H 键的 ΔH°(298K)，所以在水中 O—H 键的平均ΔH°是 927.2/2=436.6 kJmol^{-1}。这一数据和 HOH→H+OH 的 ΔH°十分不同，后者的值是 498kJmol^{-1}。

键 A—B 的 ΔH 在一系列相似化合物中近似为常数。因此平均键焓表可以用来估计化学反应的 ΔH°值。但必须分清不同的键类型，例如在 C—C 键情况时的单、双和叁键。表 6.4 是一张平均单键键焓的一览表

表 6.4　平均单键键焓[a](kJmol^{-1})

	A	Si	I	Br	Cl	F	O	N	C	H
H	339	339	299	366	432	563	463	391	413	436
C	259	290	240	276	328	441	351	292	348	
N					200	270		161		
O		369			203	185	139			
F		541	258	237	254	153				
Cl	250	359	210	219	243					
Br		289	178	193						
I		213	151							
Si	227	177								
S	213									

a：录自 L. Pauling, *Nature of Chemical Bond*，第 3 版(Ithaca, N.Y.Cornell University Press, 1960)

表 6.5　单键和多重键键焓($kJmol^{-1}$)

叁　键	ΔH°	双　键	ΔH°	单　键	ΔH°	单　键	ΔH°
N≡N	946	CH_2—CH_2	682	CH_3—CH_3	368	CH_3—H	435
HC≡CH	962	CH_2═O	732	H_2N—NH_2	243	NH_2—H	431
HC≡N	937	O═O	498	HO—OH	213	OH—H	498
C≡O	1075	HN═O	481	F—F	159	F—H	569
		HN═NH	456	CH_3—Cl	349	CH_3—NH_2	331
		CH_2═NH	644	NH_2—Cl	251	CH_3—OH	381
				HO—Cl	251	CH_3—F	452
				F—Cl	255	CH_3—I	234
						F—I	243

例 6.11　用键能表估算 C_2H_5OH 的标准生成焓

```
  H   H
  |   |
H—C—C—O—H
  |   |
  H   H
```

键	ΔH°($kJmol^{-1}$)
1 C—C	348
5 C—H	5×413
1 C—O	351
1 O—H	465
	3227$kJmol^{-1}$

因此



$2C(g)+O(g)+6H(g)\rightarrow C_2H_5OH(g)$, $\Delta H^\circ(298K) = -3227\ kJmol^{-1}$

从表 6.3 中的原子化焓，有



$2C$ (石墨) $\rightarrow 2C(g)$　　$2\times717=1434$



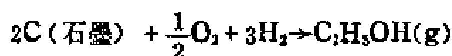
$\frac{1}{2}O_2\rightarrow O$　　249



$3H_2\rightarrow 6H$　　$6\times218=\underline{1308}$

　　　　　　　　2991$kJmol^{-1}$

所以



$2C$ (石墨) $+\frac{1}{2}O_2+3H_2\rightarrow C_2H_5OH(g)$

$\Delta H^\circ(298K) = -236kJmol^{-1}$

实验值是 $\Delta H^\circ(298K) = -237kJmol^{-1}$,所以估算佳于 0.5%,比通常的好。

为得到乙醇 (C_2H_5OH) 的标准 $\Delta H^\circ_{f,298}$，需记住这化合物在其标准态时是液体。对 $C_2H_5OH(g)=C_2H_5OH(l)$，$\Delta H^\circ_f(298K)=43.5kJmol^{-1}$,因此估算的乙醇 (l) 的 $\Delta H^\circ_f(298K)$ 是 $-236-43.5=-279.5kJmol^{-1}$

6.22　热化学和平衡

物理化学的一个主要课题是了解化学平衡。我们将乐于能够从反应物和产物的性质方面的知识计算任一化学反应的平衡常数.有一段时期,人们以为测量一个反应的 ΔH 后将可

能计算出它的平衡常数. Marcelin Berthelot 和 Julius Thomsen，十九世纪后期两位大热化学家，为他们的信念——反应的 ΔH 确定了反应的平衡位——所激励，进行了一项巨大的热化学测量项目。

我们知道，他们的想法是错的，存在有自发的吸热反应足以否定其看法。尽管如此，化学反应的平衡常数的确可以从反应物和产物的量热测量计算出。ΔH 的值只将我们带到了解化学平衡境界的一半路程.除 ΔH 外，我们还必须知道反应物和产物从 0K 到反应温度的整个温度范围内的热容 C_P。因此，量热计仍然是热力学平衡问题的实验关键。我们将在第 7 章中看到，能量（或焓）必须与另一重要的热力学函数——熵——结合一起，才能最终解化学平衡问题。

习　题

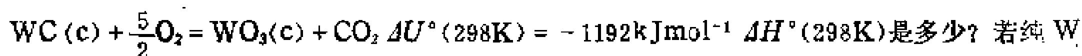
1. 平均说来，通过新陈代谢过程，每人每天产生约 10^4kJ 的热量. 假设有一体重为 70kg、$C_P=4.2$ $kJK^{-1}kg^{-1}$ 的并作为封闭体系的人，估算他在一天内的温度升高值. 但人实际上是一个开放体系，散发热的主要机理是蒸发水，问每天必须蒸发多少水才能维持这个人的体温为常数？在 27℃ 时，水的 ΔH（蒸发）是 $2405kJkg^{-1}$.
2. 一铅弹被射入一软的厚木板中. 若铅弹的起始温度是25℃，并且木板的加热可予忽略，问铅弹的运行速度必须是多少才能使它因撞击而熔化？铅的熔点是327℃，其 $\Delta H_f=5.19kJmol^{-1}$，其热容遵循Dulong—Petit 规则，每摩尔的 $C_V=3R$.
3. 铝在20℃时的密度是 $2.70gcm^{-3}$，在 660℃，铝液体的密度是 $2.38cm^{-3}$. 当 1kg 铝在 $P=100kPa$ 从 20℃ 加热到 660℃ 时，计算其对环境作的功是多少？
4. 计算当 1 摩尔 H_2O (*a*)在 0℃ 结冰和(*b*)在 100℃ 沸腾时对环境作的功 $-w$
$$\Delta H_f=6.03kJmol^{-1},\qquad \Delta H_v=40.67kJmol^{-1}$$
$$\rho_s(0℃)=0.9170,\quad \rho_l(0℃)=0.9999,\quad \rho_l(100℃)=0.9583gcm^{-3}$$
将功值与 ΔH_f、ΔH_v 进行比较.
5. 1kg 固体 CO_2 放在一带有一压力释放阀门的 $0.1m^3$ 的钢制圆柱筒中，周围大气温度是 25℃. 若筒中 CO_2 全部气化，筒中压力将是多少？若阀门打开通大气，当压缩气体从筒中逸出时，对环境作的功是多少？
6. 1 摩尔理想气体分别按下列几种方式从 10L 膨胀到 100L；(*a*)在恒压 $P=100kPa$ 时；(*b*)分三步进行，1000→500→200→100kPa；(*c*)在 300K 时，恒温可逆地进行；(*d*)在 500K 时，恒温可逆地进行. 计算各种情况时对环境作的功 $-w$.
7. 1 摩尔 $C_V=\frac{3}{2}R$ 的理想气体放置在一容器中，温度为 300K，压力为 1000kPa. 若让压力突然下降为 100kPa，而使气体作绝热膨胀. 气体的最终温度是多少？对环境作的功 $-w$ 是多少？
8. 氩的 $C_P=20.79JK^{-1}mol^{-1}$
(*a*) 1 摩气氩在 273.15K 时从 22.414L 恒温可逆膨胀到 50.000L，计算 $q, w, \Delta U$ 和 ΔH.
(*b*) 上述气体从 273.15K，22.414L 开始，经绝热可逆膨胀到 50.000L，计算 $q, w, \Delta U$ 和 ΔH
在 P—V 图上，画出膨胀过程的曲线.
9. 0.100kgCO_2 储在一恒容的隔热容器中，容器中有一电加热器. 当气体温度从300K 增加到 400K 时，气体的 ΔU 是多少？（见表 6.2）
10. 氯乙烯可从下列反应制备
$C_2H_2(g)+HCl=CH_2=CHCl(g)\qquad \Delta H^0_{(298K)}=-100kJmol^{-1}$



估算每 1kgHCl 用量的计量式反应时要维持反应容器温度在25°C 所须15°C 冷却水的用量.

11. 25.0°C,100kPa 的氨以 80$cm^3\cdot s^{-1}$ 的速度流经一隔热的管子。气体在其中流经一加热丝，消耗功率为 0.5W,NH_3 离开管子时的温度为 29.1°C。计算每摩尔 NH_3 的 C_P 和 C_V。

12. WC 与过量的 O_2 在一弹量热计中燃烧：



$WC(c)+\frac{5}{2}O_2=WO_3(c)+CO_2$ $\Delta U^\circ(298K)=-1192kJmol^{-1}$ $\Delta H^\circ(298K)$是多少？若纯 W 的燃烧 $\Delta H^\circ(298K)$是 $-837.5kJmol^{-1}$（见表 A.1），则 WC 的 $\Delta H_f^\circ(298K)$是多少？

13. 计算反应 $2CO_2+2NH_3=2H_2O+2NO+C_2H_2$的$\Delta H^\circ(298K)$。

14. Victoria 瀑布为 120m 高。若所有流经瀑布的水的动能都转化为热，估算在瀑布顶端和底部水的温度差。若这水的工作能力被 100%有效地用于作功，要得到 1kW 的功率，其流速（kgs^{-1}）应为多少？

15. 若 $f(x,y,z\cdots)$ 是 $x,y,z\cdots$的一个函数，则

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y=-\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f$$

证明对 Vander Waals 气体，有 $R\beta=\alpha(V_m-b)$，其中 V_m 是摩尔体积，α 是膨胀系数，β 是等温压缩系数。

16. 在题9中，电加热用的电阻是 10.0Ω,要在 1.00min 内使 0.100kgCO_2 从 300K升温到400K，流经加热器的电流需是多少？

17. 若题 9 中的气体保持在恒压 101.325kPa，当从 300K 升到 400K.ΔH 是多少？若气体是理想气体，ΔU 是多少？

18. 证明理想气体作绝热可逆膨胀从 V_1 变为 V_2 时，有

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}=\frac{T_1}{T_2}$$

其中$\gamma=\frac{C_P}{C_V}$,理想气体的 C_V 与温度无关.

19. $C_V=10.0JK^{-1}mol^{-1}$ 的理想气体在 300K 时作绝热可逆膨胀至体积为其起始体积的两倍。其最终温度是多少？（见题18）。

20. 计算下列过程中的比能（单位为 Jkg^{-1}）变化

(a) 干燥空气在恒容时从 0°C 被加热到 10°C（见表 6.2）

(b) 一空气流的水平速度从 $10m\cdot s^{-1}$ 增加到 $25m\cdot s^{-1}$。

21. 氢与化学计量方程所规定量的氧在火炬中燃烧。计算最大可能的火焰温度（见表6.2）。

22. 成年人的脑每小时能氧化 10g 葡萄糖（或其相当物质）。在 37°C 时葡萄糖的ΔH_f是 $-1274kJ mol^{-1}$。估算脑的输出功率是多少？

22. 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V=\beta C_V/\alpha$。假设 N_2 气遵循 Van der Waals 方程，计算 298K 时，1molN_2 的压力从 100kPa 增加到 1000kPa 的 ΔU。(见表2.3和表6.2)

24. 对 N_2,在 273K 时，压力为 2×10^4kPa时的 $\frac{(C_P-C_V)}{nR}=2.00$,并有 $\alpha=4.73\times10^{-3}K^{-1}$，$V_m=1.16\times10^{-4}m^3mol^{-1}$，计算其内压 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 值。

25. 从键焓估算 $C_2H_5NH_2(g)$的 $\Delta H_f(298K)$.其实验值是 $-48.5kJmol^{-1}$。

26. 画出从 300K 到 1000K 反应 $H_2+Br_2(g)=2HBr$ 的 ΔH°随T变化的曲线图。

27. 银的 $C_P(Ag)=21.3+8.54\times10^{-3}T+1.51\times10^5T^{-2}JK^{-1}mol^{-1}$。若 100g 在 800 K 的银浸入 1 L300K 的水中，计算平衡温度（忽略热的散失）。

28. 当一非理想气体在恒焓时膨胀，其温度将改变。

系数是 $\mu_{JT}=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$，证明：$\mu_{JT}=-\left(\frac{1}{C_P}\right)\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$。$CO_2$ 在 300K 时，压力为100kPa 时的 $\mu_{JT}=1.105\times10^{-5}kPa^{-1}$，压力为 1000kPa 时的 $\mu_{JT}=1.084\times10^{-5}kPa^{-1}$。估算 CO_2 在300 K 从100kPa 压缩至 1000kPa 时，其摩尔焓的变化。

29. 氰胺燃烧的 ΔH°(298K)是 $-741kJmol^{-1}$，计算氰胺 $CH_2N_2(s)+\frac{3}{2}O_2(g)=CO_2(g)+H_2O(l)+N_2(g)$ 的 ΔH_f°(298K)。(见表A.1)

30. 一飞机上的喷气发动机用低速吸入冷空气，将燃料燃烧的热传给它，再将热的气体以高速喷出，若入口温度是 200K，出口温度是 900K，在燃烧室中以 40MW 功率产生热。忽略因燃料引进的质量，计算流经发动机的气体质量流速。假设气体的 $C_P=1.0kJK^{-1}kg^{-1}$。

第7章 热力学第二定律和第三定律——熵

热力学第一定律告诉我们能量可以从一种形式变为另一种形式，但在任何一种过程中，它都既不能被产生出，也不能被破坏掉。不过这定律并不告诉我们过程的方向问题，而我们知道天然过程总是按某特定方向发生的。热从高温物体流向低温物体，不同气体的相互扩散混合，化学反应从反应混合物开始向完全确定的产物进行等。例如，若有两块不同温度的金属块，将它们互相接触，热将从温度高的一块向温度低的一块流动，直到最终两块温度相同为止。从第一定律我们所能说的只是：假定体系与其环境隔离，则热的一块以热的形式流失的能量就是被冷的一块所得到的能量。要是热从冷物体流向热物体，只要在过程中能量是守恒的，它也一点不与第一定律相背。然而我们知道，没有外界的介入，这种过程是从来也不会发生的。

如果我们希望了解物理和化学过程的方向，我们必须要有一个热力学函数，它能允许我们在规定一体系的起始条件和加于其上的约束条件后，预言其变化的方向。能量函数不能做到这一点，这是因为在一孤立体系中或在整个宇宙中，它总是保持为一个恒值的缘故。而孤立体系都在自发地从非平衡态向平衡态变化着。所以我们需要这样一个函数，当体系变化时，它也在变化，当体系处在平衡时，它保持为常数。“在变化”一词的希腊文是 *en tropos*。我们所要求的这一函数是1850年Rudolf Clausius发现的，他将其称之为 *entropy*（中文译为“熵”，没有将原词主要含义包含其中，但现已习惯通用，所以本书仍作“熵”译——译注）。能量函数U为热力学第一定律所定义。熵函数S则为热力学第二定律所定义。

本章将介绍熵概念以及如何借量热法测量温度范围一直延伸到接近绝对零度的热容而定量测定熵的方法。然后讲述建立在Boltzmann原始工作上的熵的分子解释。第8章将介绍熵数据怎样与能量数据结合起来以计算化学反应平衡常数。

7.1 熵和可逆热

这世界上发生的变化过程可以区分为可逆的和不可逆的两类。假定某一变化过程被拍摄成电影，再将电影胶片倒过来放映。若胶卷倒过来放映时，我们所看到的变化过程也是这世界上实际有的，则原先的那个变化过程就是一个可逆过程。若倒放的画面并不描绘一个这世界上发生的真实过程，则原先的过程就是不可逆的。例如，摆（无磨擦）的摆动或分子的振动就是可逆过程。一只茶杯跌落在厨房的地板上并粉碎成碎片则是一个不可逆过程。一个振动着的分子是一个微观体系——在宏观世界中没有真正的可逆过程。尽管这样，如果我们作为一种真实过程的极限情况，令体系不出现明显地偏离一组连续衔接的平衡态，我们仍然能进行可逆过程的计算。

热力学第一定律的一个数学表式已见于式(6.11)，$dU=dq+dw$。这一方程对封闭体系的热或功的传送，不管是可逆的还是不可逆的，都适用。若传送是可逆的，我们可写成

$$dU = dq_{可逆} + dw_{可逆} \tag{7.1}$$

在6.3节中，我们找到可逆 PV 功的元是

$$dw_{可逆} = -PdV \tag{7.2}$$

可逆功的微分等于一强度因子 P 和另一个为态函数的容量因子 V 的微分 dV 的乘积。可以将式(7.2)写成

$$\frac{dw_{可逆}}{-P} = dV \tag{7.3}$$

一个不是严格微分的 $dw_{可逆}$，被一强度因子的态函数 $-P$ 所除，得到 dV，而这是一个广延态函数 V的严格微分。因此$\left(-\frac{1}{P}\right)$被称为可逆功元的积分因子.从式(7.1)和式(7.2)，

$$dU = -PdV + dq_{可逆} \tag{7.4}$$

关于可逆热元 $dq_{可逆}$是怎样呢？我们是否对它也能找到一个积分因子？热传送的强度因子显然就是温度 T。所以与式(7.3)类比，让我们写

$$\frac{dq_{可逆}}{T} = dS \tag{7.5}$$

我们现在说：dS 是我们要寻找的全微分，而 S 是一态函数，即熵。可逆热的积分因子是 $\frac{1}{T}$。式(7.5)同时还定义了 T 为热力学温度。

请特别注意，这里我们并没有推导出式(7.5)。由式(7.5)定义的态函数S的存在为一假设。式(7.5)中的一个新的态函数熵的定义是热力学第二定律的一种最基本的表述。正像第一定律通过全微分 $dU = dd + dw$ 定义了一个态函数 U 一样，第二定律通过其全微分 $dS = \frac{dq_{可逆}}{T}$定义了态函数 S。特别要注意的重要事实是，熵变化必须从可逆热传送来计算。不能简单写$dS = \frac{dq}{T}$，而必须规定为 $dq_{可逆}$。第二定律的许多不同的叙述形式都可从这简单但有力的方程导出。特别，我们将看到它是怎样支配着化学反应的方向，并且实际上支配着宇宙中所有变化的方向。

用 dS 后，现在式(7.1)可写成

$$dU = -PdV + TdS, \tag{7.6}$$

这是热力学中最重要的一个单个方程.它将第一和第二定律结合在一个表式中.从式(7.6)，能导出许多有用的方程。所有这些推导出的方程给出的结果都为实验测量所证实，没有一个方程曾作出过一个错误的预言。

7.2 热和功的分子图像

在5.6节中，我们看到当热传送到一体系中，其温度上升，分子本身将在它们允许的能级上重新分布，以符合 Boltzmann 分布。这里，能级本身并不变化，而是在各个较高能级上找到分子的机会增加了。另一方面，当作功于一体系上时，能级本身变化了。对于气体，这一效应可从平动能级——如式(4.9)给出的$\epsilon_k = \left(\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\right)(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$——看出。

当功作到气体上，气体被压缩，其体积变小，所有它的能级将升高，以与式(4.9)一致。对流体和固体，压缩的效应也是升高能级，但详细的理论要困难得多。

图7.1概括了功和热的这一分子解释。

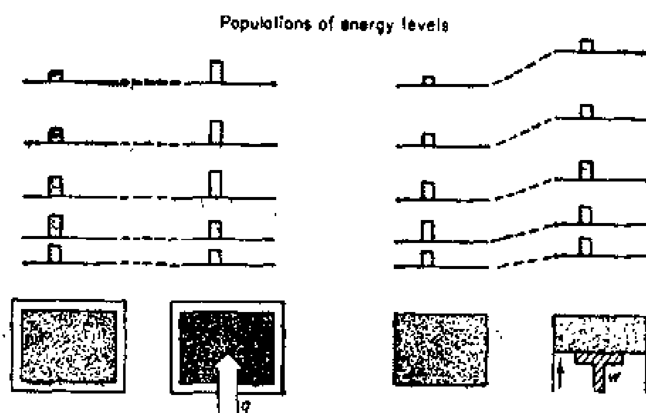


图7.1 热 q 和功 w 的分子图像

7.3 理想气体的熵变化

在进入讨论熵函数的更普遍的应用以前，我们将先计算下理想气体体积和温度变化时的熵变化 ΔS。这些计算提供了测量熵变化的简单实用例子。

从式(7.6)和式(6.12)

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=-PdV+TdS \tag{7.7}$$

在恒温时，$dT=0$，于是$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=-PdV+TdS$，对于理想气体，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$，因此

$$dS=\frac{PdV}{T}=nR\frac{dV}{V}\text{（理想气体）} \tag{7.8}$$

对体积从 V_1 变为 V_2 的变化，积分式(7.8)给出

$$\Delta S=\int_{V_1}^{V_2}nR\frac{dV}{V}=nR\ln\frac{V_2}{V_1}\text{（理想气体）} \tag{7.9}$$

例7.1 计算1mol理想气体恒温（原文遗漏"恒温"一词。——译注）从100L膨胀为200L时的熵增加值

从式(7.9)，$\Delta S=(1\text{mol})(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})\ln\frac{200}{100}=5.76\text{JK}^{-1}$

注意熵的量纲是$\frac{\text{能量}}{\text{温度}}$的量纲，其SI单位是$\text{JK}^{-1}$。熵的量纲的SI单位和热容的一样，但这一事实并不意味着它们是同一物理量。

为计算恒容时温度变化的 ΔS，令式(7.6)中的 $dV=0$，乃有：

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT=C_V dT=TdS$$

$$dS = C_V dT/T = C_V d\ln T \tag{7.10}$$

对从 T_1 到 T_2 的变化，积分式(7.10)给出

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_V \, d\ln T \tag{7.11}$$

这一方程对任一物质的恒容变温变化均正确。由于在它的推演过程中并未应用理想气体性质，所以它并不只限于适用理想气体。对恒压变化，相应的方程是

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P d\ln T \tag{7.12}$$

要积分式(7.11)，必须知道作为 T 的函数的 C_V。若 C_V 在温度范围 T_1 到 T_2 间实际上是常数，则积分就很简单。

例 7.2 1摩尔氩在恒容时从 300K 加热到 600K，其熵增加值是多少？

氩是一单原子气体，$C_V = n\left(\frac{3}{2}R\right)$，与温度 T 无关。从式(7.11)，

$$\Delta S = (1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})\ln\frac{600}{300} = 8.64\text{JK}^{-1}$$

与例 7.1 比较，我们看到，对同样量的理想气体，双倍 T 所增加的 S 要比双倍 V 所增加的 S 大一些。

例 7.1 和例 7.2 说明了 S 是状态函数这一事实。ΔS 的表式被推导成用体系初、终态时的其他态函数如 T 和 V 的值所表述的公式。用来计算 ΔS 的式(7.7)是为一在初、终态间的可逆过程而推导的，但 ΔS 的结果一经得到，它就只与初态和终态有关，而与这些态间的具体途径完全无关。

当一气体的体积增加时，气体分子在空间的定域性或受限制性就减少，气体的熵增加。当气体的温度增加时，气体分子速度（或动量）受限制的程度减小，气体的熵增加。

7.4 态变化的熵

若我们希望讨论恒压时的熵变，式(7.6)应该这样变换，使得内能 U 变换成焓 H。因为 $H=U+PV$ 作全微分，有 $dH=dU+PdV+VdP$，将此式和式(7.6)相加，得到

$$dH = VdP + TdS \tag{7.13}$$

这方程可用来计算发生相变物质的熵变化。例如，讨论图 7.2 中的纯液体，它与其蒸气在压力 P 和温度为其沸点 T_b 时处于互相平衡。若 P 是标准大气压 $P^\circ=101.32\text{kPa}$，T 就是液体的正常沸点 T_b°。当压力保持不变时，将能量经加热线圈加到体系中，部分液体将转化为蒸气。在恒压时，式(7.13)变成 $dH=TS$，或 $dS=\frac{dH}{T}$。当一定量能量在恒压时加到体系中，液体在温度保持常量 T_b 时转化为气体。dS 的方程可以积分，得出

$$S^g - S^l = \Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_b} = \frac{H^g - H^l}{T_b} \tag{7.14}$$

其中 H^g 和 H^l 分别是气体和液体的焓，其差值，H^g-H^l，是液体的气化焓 ΔH_v。因为液体和蒸气在温度 T_b 时总处于平衡，ΔH_v 就是传送入体系的可逆热。

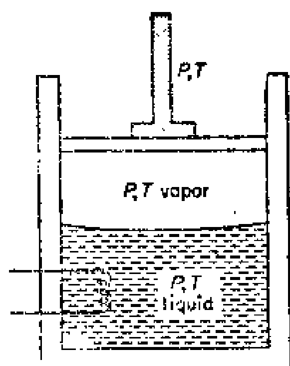


图7.2　一液体与其蒸气在 P 和 T 时处于平衡，在平衡时，热可逆地传递给处于平衡的体系引起液体变换为气体

用严格相同的理由，对于固体在其熔点 T_f 时的熔融，熔化熵为

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \qquad (7.15)$$

固体和液体在熔点时成平衡，所以 ΔH_f 是在 T_f 时加入到体系的可逆热。

例 7.3　乙醇的汽化焓是 43.5kJmol^{-1}，其正常沸点是 351.5K，在 351.5K 时 1 摩尔乙醇的汽化熵是多少？

从式(7.14)

$$\Delta S_v = \frac{43500\text{Jmol}^{-1}}{351.5\text{K}} = 124\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

例 7.4　在其正常熔点 156K 时，乙醇的熔化焓是 4.60kJmol^{-1}。固体乙醇在 156K 时每摩尔的熔化熵是多少？

从式(7.15)

$$\Delta S_f = \frac{4600\text{Jmol}^{-1}}{156\text{K}} = 29.5\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

注意 ΔS_v 比 ΔS_f 显著大得多。这一结果是典型的。一物质的液态气化摩尔熵比其固态的熔化摩尔熵要大得多。我们的关于熵增加对应于体系变得受限制少了的论证就是从这些 ΔS_v 和 ΔS_f 的结果引生出来的。当固体熔化时，其原子、离子或分子在它们的位置和运动方面变得少受限制和更无序，并且熵增加了。当液体气化时，分子在气态将有大得多的运动自由度，相应地，在气化时，熵增加也大了。

1884 年，Trouton 提出了一个关于 ΔS_v 的有意义的普遍规则。对许多液体的 ΔS_v，按正常沸点时计算为 $\frac{\Delta H_v}{T_b^\circ}$，其值总在 90 到 $100\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 范围内。这中间有例外（例如水，熔融盐），但这规则仍然十分有用。如果你知道某液体的正常沸点，你就可以估算它的 ΔH_v 约为 $100T_b^\circ$J。液体的 ΔH_v 是随温度 T 剧烈变化的函数，当 T 上升时，它减少，并在临界温度 T_c 时变为零。

7.5　不可逆过程的 ΔS 热传导

我们已有了一个计算经可逆过程发生变化的 ΔS 的方法，即式(7.5)，但怎样来计算一个由不可逆过程所引起变化的 ΔS 呢？记住 S 是一个状态函数，因此对变化 $A \to B$，$\Delta S = S_B - S_A$ 只与初态和终态有关而与它们间的途径无关。所以，我们可以在 A 和 B 间设计一个可逆过程，然后沿这途径计算 ΔS。

一个不可逆过程的例子是热从一较温的物体向一较冷物体的传送。可以用一理想气体来使这种传送可逆地进行，于是可以计算熵变化。这一可逆过程概括在图 7.3a 中。

1. 使气体与在 T_2 的热的水槽相接触，并且二者间能传导热，让气体恒温可逆地膨胀直到它取走的热量等于 q 为止。为简化讨论，假设水槽的热容很大，加入或取走

热量引起水槽的温度变化可忽略。

2. 于是将气体与这水槽脱离，并令它绝热可逆地膨胀，直到它的温度降到 T_1。

3. 下一步，将气体与在 T_1 的冷的水槽相接触，恒温可逆地压缩直到它放出的热量等于 q 为止。

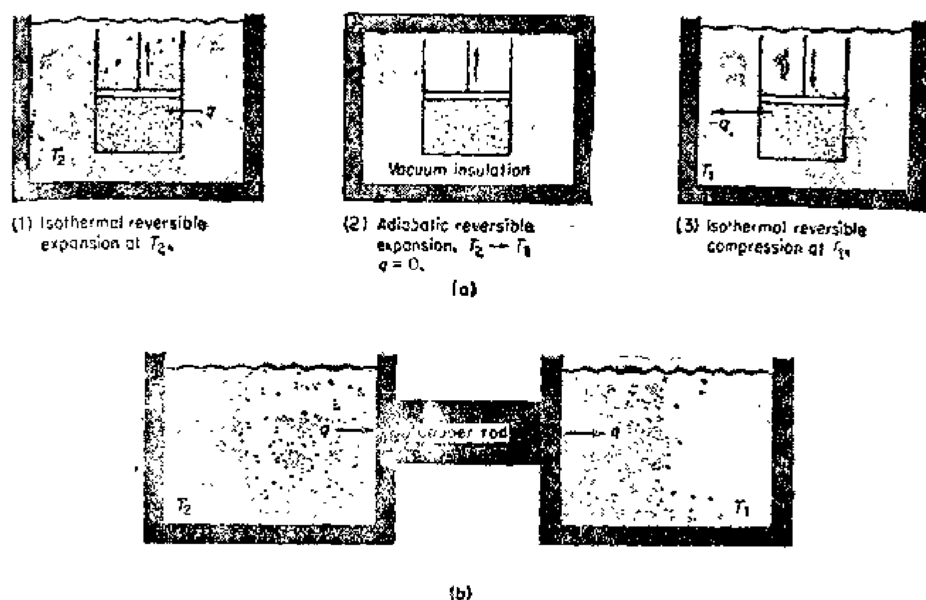


图 7.3 (a)热从 T_2 到 T_1 的可逆传送；(b)热从 T_2 到 T_1 的不可逆传递

现在热的水槽失去的熵等于$\frac{q}{T_2}$，冷的水槽得到的熵等于$\frac{q}{T_1}$。所以两个水槽的净熵变是$\Delta S=\frac{q}{T_1}-\frac{q}{T_2}$.因为 $T_2>T_1$,$\Delta S>0$，它们的熵增加了。但是，理想气体的熵却减少了与此严格相等的量$\left(\frac{q}{T_2}-\frac{q}{T_1}\right)$，所以理想气体加水槽在一起的整个孤立体系的可逆过程的 $\Delta S=0$。若热传送以如图 7.3(b) 所示的不可逆方式进行，将两水槽放置互相热接触，让热量 q 沿这样建立起来的一定的温度梯度流动，于是在环境中就没有能用来补偿的熵减少。整个孤立体系的熵(或者实际上是宇宙的熵)在不可逆过程期间将增加 $\Delta S=\left(\frac{q}{T_1}-\frac{q}{T_2}\right)$。

例 7.5 一在 1000K 的巨大的铜块和另一在500K的巨大铜块用一铜棒连接。热传导速率是10^4 JS^{-1}在这过程中，宇宙熵增加的速率是多少?

将热传送以图 7.3(a)所示的可逆方式进行，于是

$$\Delta S=\frac{q}{T_1}-\frac{q}{T_2}=10^4\ \mathrm{Js}^{-1}\ \left(\frac{1}{500\mathrm{K}}-\frac{1}{1000\mathrm{K}}\right)=10\mathrm{JK}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$$

因此宇宙熵增加速率为 $10\mathrm{JK}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$。

7.6 过冷液体的凝固——液体的 ΔS 和宇宙的 ΔS 是什么?

有可能将液体温度冷却到比它们的正常凝固点低许多。设想在冰箱中有 1mol，-10℃，

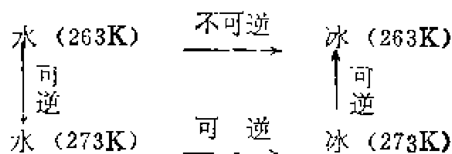
101kPa 的过冷水，某天它突然凝固了，这一变化 $H_2O(1,P^\circ,263K) \rightarrow H_2O$（冰，$P^\circ$,263K）的 ΔS 是多少？这是一个不可逆过程：没有可能将冰在 263K 和 101kPa 下重新熔融。为了计算状态变化的 ΔS，我们在初态和终态间设计以下可逆途径：

1. 在恒压 P° 时，将水从 263K 升温到 273K；
2. 在 273K 和 P° 时，将水凝固为冰。这是一个在平衡条件下的相变，故是可逆过程；
3. 将冰在恒压下从 273K 冷却到 263K。

例 7.6 完成冰的 ΔS 和宇宙的 ΔS 的计算。已知下列数据：

C_P（水）$=75.3JK^{-1}mol^{-1}$，C_P（冰）$=36.9JK^{-1}mol^{-1}$ 和 $\Delta H_f(273K,P^\circ)$ $=5950Jmol^{-1}$

其过程如下：



从式(7.12)和(7.15)有

$$\Delta S=\int_{263}^{273} C_P(1)\frac{dT}{T}+\frac{\Delta H_f}{T_f}+\int_{273}^{263} C_P(冰)\frac{dT}{T}$$

$$=75.3\ln\frac{273}{263}+\frac{5950}{273}+36.9\ln\frac{263}{273}$$

$$=2.81-21.80-1.38=-20.4JK^{-1}mol^{-1}$$

这是过冷水在 263K 凝固为冰的熵的减少值。为找出环境的 ΔS，我们假定环境这一大的热库在 263 K 时向它可逆地传送 ΔH_f 期间保持恒温 T。可以用 Kirchhoff 方程计算 ΔH（263K）（因压力是恒定在 P° 的）：

$$d(\Delta H_f)/dT=\Delta C_P=C_P(1)-C_P(冰)\ =38.4JK^{-1}mol^{-1}$$

$$\Delta H_f(273K)-\Delta H_f(263K)=38.4(273-263)=384Jmol^{-1}$$

所以，$\Delta H_f(263K)=5950-384=5566Jmol^{-1}$

而 $\Delta S_f=\frac{5566}{263}=21.2JK^{-1}mol^{-1}$

宇宙的 ΔS 是 $21.2-20.4=+0.8JK^{-1}mol^{-1}$。在过冷水不可逆凝固时宇宙的熵增加了。

我们举了两个定量例子来说明一个可从式（7.5）所述的热力学第二定律导出的普遍定律，*在任一不可逆过程中，宇宙的熵总是增加的*。因此，熵函数支配着宇宙变化的方向。

7.7 热机

在 19 世纪，热力学的发展紧紧与蒸汽机的工业和设计问题联系在一起。诚如 Llogd Henderson 一次写道“科学受益于蒸汽机比蒸汽机受益于科学要多。”特别是，热力学第二定律和熵函数的发现要归功于蒸汽机。

蒸汽机工作的实质是：用火加热*工作物质*蒸汽，使它膨胀经过一阀门进入一装有活塞的圆柱筒内，膨胀推动活塞向前，再经适当的耦合，就可以从蒸汽机得到功。因膨胀而冷却的蒸汽从圆柱筒经一阀门被丢掉。有一飞轮将活塞带回到原来位置，以备下一次膨胀冲

撞。Jame Watt 在1769年的所作的巨大发展是提出了用另一个室来接受膨胀过的工作物质，这样从它可以回收热。

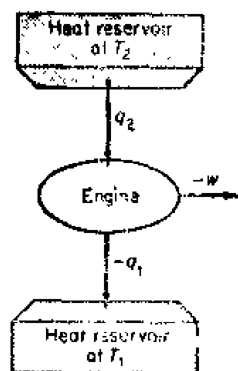


图7.4 热机的基本组成。规定热和功符号所对应的体系是热机

蒸汽机是一般热机的一个例子。用最简单的术语讲，任一热机从一高温 T_2 的源取出热量 q_2，将其部分转化为功 W，然后将余下的热 q_1 送入一低温 T_1 的槽。实际上，在机器的运动部分还因为摩擦而发生了功的损耗。一热机的示意图见图 7.4。

热机的基本理论分析发表在1824年青年法国工程师Sadi Carnot的出色论文《关于火原动力的思考》中。在那时，热被认为是一称为热质的无重量元素出现在一物体中的结果。Carnot完全明自只有当热从一热源被转送至一冷池时，功才能从一热机中得到。他心中认为热质流动就像液体从源向池流动一样，因此他将它比作为流经瀑布的水流。正像水在它降落时能转动一磨轮并产生有用功一样，热质在它降落时能在蒸汽机中产生功。Carnot 推论：热机中的热质和磨臼水流中的水一样都不会消失。所以，它唯一的错误是令取自热源的热质等于加诸冷池的热质。这一模式的理论是这样娓娓动听，使得即使19世纪最伟大的热力学家 William Thomson (Kelvin)，在1849年，经好几年关于热机理论高强度的工作以后，才能丢弃不可破坏的热质的概念。若你今天在热力学方面有困难，你也许会因这一领域先驱者富于才智的奋斗而感到振奋吧。

7.8 Carnot 循环

Carnot 引入了用一循环过程来分析热机工作的重要思想，在这一循环中，工作物质严格地回到其原始状态，这样就可以得到热机在工作中的热变动关系而没有体系中发生其他变化的复杂性。在以下讨论中，热和功的符号都是指对工作物质而言。因为对工作物质，在一次循环的结束时，和开始时是同一状态，所以每一循环工作物质的 $\Delta U=0$。于是 $\Delta U=0=q_2+q_1+w$，

$$-w=q_2+q_1 \tag{7.16}$$

热机效率 η 被定义为输出功对工作物质从高温热源取得热的比

$$\eta=\frac{-w}{q_2}=\frac{q_2+q_1}{q_2} \tag{7.17}$$

Carnot 循环包括以下四步：

1. 将工作物质（例如水蒸汽）与在 T_2 的热源相接触，令它恒温可逆膨胀，直至它吸热 q_2 为止。膨胀时的功是 w_1；
2. 将工作物质与热源脱离接触，使其绝热隔离，并令它可逆膨胀直至其温度下降到 T_1。在这一步，$q=0$，而功是 w_2；
3. 将工作物质与在 T_1 的冷槽接触，恒温可逆地压缩它。它向冷槽放出热 $-q_1$，功是 w_3；
4. 将工作物质与冷槽脱离，并绝热隔离，可逆压缩它直到它达到其原始状态而完成循环为止。热 $q=0$，功是 w_4。

上面描述的 Carnot 循环的步骤示在图 7.5(a)的 P–V 指示图中。在进行循环时，必须将第三步中的恒温压缩严格地停在正确的态上，使最后一步绝热压缩能回复到原始的态。P–V 环所圈的面积就是热机在一个工作循环中作出的功 $-w$。

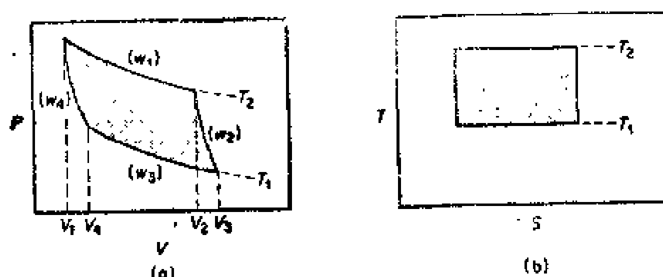


图 7.5 (a)在 P-V 图上的 Carnot 循环；(b)在 T-S 图上的 Carnot 循环

在图 7.8(b)中，循环画在 T–S 图上。等温线是 T为常数的直线。由式(7.5)，当$dq_{可逆}=0$ 时，$dS=0$，或 $S=$常数；所以可热绝热线是 S 为常数的直线。T–S 环所圈的面积计量了加于工作物质的热量。

对于循环过程，由于 S 是一态函数，所以 $\Delta S=0$，或$(S_2-S_1)+(S_1-S_2)=0$。但从式(7.5)，

在 T_2 时，$S_2-S_1=\frac{q_2}{T_2}$，在 T_1 时，$S_1-S_2=\frac{q_1}{T_1}$

所以

$$\frac{q_2}{T_2}+\frac{q_1}{T_1}=0 \tag{7.18}$$

从式(7.17)和(7.18)，循环的效率变成

$$\eta=\frac{T_2-T_1}{T_2} \tag{7.19}$$

这就是热机效率的著名的 Carnot 定理。效率只与二温度有关而与工作物质的种类无关。没有哪一种工作在同一组高低温间的热机能有比这更高的效率。若在式(7.19)中，$\eta>\frac{(T_2-T_1)}{T_2}$，我们可以将热机反向运转而证明循环过程的 $\Delta S<0$，而这与 S 是状态函数这一基本假设相冲突。

在这一讨论中，我们将历史发展程序倒了一下。Carnot 并没有应用熵函数 S，它是后来为 Clausius 所引入的。但应用了它，能简化 Carnot 循环的讨论并直接导致基本定律式(7.19)。

例 7.7 若高温热源温度为 500K，低温热库温度为 300K，热机的最大热效率是多少?

从式(7.19)，$\eta=\frac{(500-300)}{500}=0.40$

因为热机在工作中的各步都是可逆的，所以式(7.19)的热力学效率是可能的极大值。实际上，在一蒸气涡轮机中的热电能转换效率可达理论热力学极值的85%左右。现今核裂变发电站设计中的一个问题是反应器用液体水冷却，操作温度太低，以致热力学效率最高只能达到32%左右。用氦气作冷却剂的反应器可在较高温度下工作，效率约为39%。由于

其低效率，液体水反应器比现代地下燃料发电站要多产生约40%的废热（q_1）。由于废热通常排入河流或海洋中，可能会引起一些生态问题。但在某些地区，就像离开Maine海岸的严寒的水，那里即使龙虾也感到太冷，在这海域中有局部升温将不会有什么害处。

7.9 我们能应用海洋中的能量吗？

有个人驾驶他的汽艇到海洋中作一次钓鱼旅游，他用完了燃料并且忘了带备用燃料罐，除非他为其他船只所营救，否则，他就永不能回归。他的船为海洋所包围，海洋中蕴藏着巨大数量的热能。但是这能量对于驾船人是一点用处也没有的。他不能应用海洋巨大数量的能量中的任何一部分，这是因为海洋的温度是均匀的，按Carnot定理(7.19)，他不能将它们转换为功。

Kelvin最喜欢用的热力学第二定律的表述是："不可能有任何一个循环过程(无论它是怎样理想）能将热转换为功.而不从一较热的储槽传送一定量的热到另一较冷的储槽"。热力学第一定律对这漂流的捕鱼人并无威胁，但热力学第二定律证明对他是致命的。

但是，实际上在热带，海洋表面温度（约25℃）和300m深处的温度（约5℃）却有显著差别。已经设计了一种实验型发电厂来开发这巨大的有用能源。图7.6中扼要地示出了一离Hawaii海岸海域中工作的试验发电厂。从式(7.19)知，在25℃和5℃间的最大热效率仅有：

$$\eta=\frac{T_2-T_1}{T_2}=\frac{20}{298}=0.067$$

但它不消耗燃料。显然，热力学不能单独在各种发电方法中作出选择。每一方法都有其地理的、技术的、经济的和政治的因素要考虑。

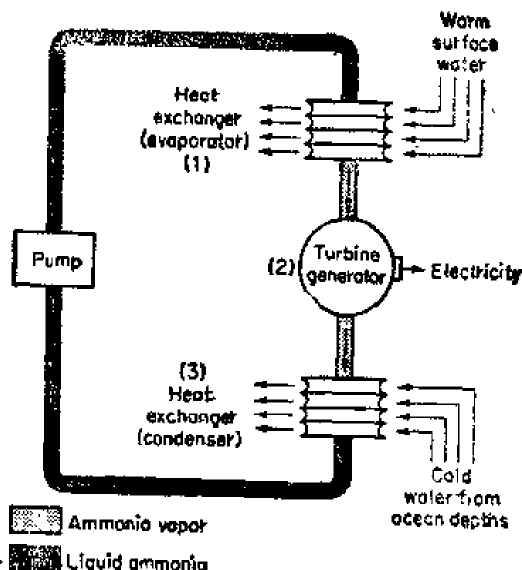


图7.6 Lockheed公司设计的在洋面温度T_2和300m深处温度T_1间工作的热机的试验发电厂

7.10 熵和时间箭号

在一孤立体系中，能量U是常数，并且任一自动发生的过程必增加体系的熵S。例如不同气体因相互扩散而混合，热从高温物质向低温物质流动，等等。当然，体系的任一部分的熵可以减少，只要体系的其他部分的熵增加的值更大。但是，体系总的S永不会减少。它只能保持常数值或增大。因此对孤立体系

$$\Delta S\geqslant 0 \tag{7.20}$$

这里等号应用于体系的平衡条件。对于任一在体系中实际发生的自发过程，熵必须增大，$\Delta S>0$.在7.6节中，我们看到过这一定律在过冷水凝固中的数字例子。在那里，孤立体系是水加上周围的冰箱。

在孤立体系中，熵总是倾向于增大。唯一真正的孤立体系是整个宇宙。Clausius由此引出他关于热力学第一定律和第二定律的著名的论述：宇宙的能量是不变的；宇宙的熵则

恒朝着极大值奋进。热力学第一定律是一条守恒定律并因此是一条对称的定律。第二条定律不是一条对称的定律；事实上，它用指出变化有一定的方向性而打破了宇宙的对称性。

Athur Eddingtou 提议："熵是时间的箭号"。如果我们在两个不同时间考察宇宙的熵，则熵值较高的一点就对应于时间较晚的一点。时间的方向由宇宙熵的增加所定。但是这一论断带有某些自我循环性质。在我们能说熵增加计量着时间增加以前，我们必须先有某些熵以外的随时间变化的对宇宙的物理测量。近代宇宙学支持宇宙从产生的一刻起，一直在均匀地膨胀着这一理论。例如遥远的银河迅速地从观测点后撤。所以宇宙的熵是随着宇宙的膨胀而在增大着。

所谓的孤立体系，例如我们在实验室中研究的，其熵也在增大，因为它们要向平衡趋近。所以，它们并不真正从宇宙中"孤立"开来。在这样一种孤立体系中的任一变化增大其熵的事实不能与宇宙在膨胀着这一事实分离开来。我们甚至可以走得这样远，说：跌碎了的茶杯的碎片从不会自发地合在一起并跳回到桌上，因为宇宙正在膨胀着而时间是单向性的。[你能想象一个熵正在减少着的宇宙吗？]

7.11 混合熵

图 7.7 代表两种不同的气体放在两个用一可移动闸门隔开的容器中。假设这两气体是理想气体，并被保持在某一定温度 T 和压力 P。例如，一个气体是 N_2，另一个是 O_2。气体分子用小黑圆或小白圆代表，当然在真实的气体中，分子的数目要远远多得多。

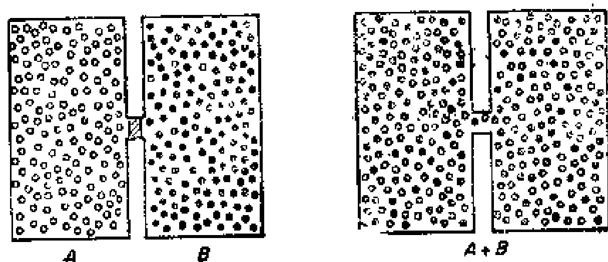


图 7.7 两气体因扩散混合使无序增加的图像，结果使熵增大

若将闸门移去，两气体将因扩散而混合。因为两气体都是理想气体，它们之间不存在分子间力。所以促使气体混合的推动力肯定不是任何一种宇宙能量的重新分布。这推动力完全起源于气体混合时熵的增大。就是这同一推动力引起理想气体向较大的体积膨胀，如式(7.9)所示。

假定我们在恒压、恒温时将 n_A 摩尔气体 A 和 n_B 摩尔气体 B 相混合。混合的 ΔS 等于各气体从其初压 P 膨胀到混合物中的分压 P_A 或 P_B 的 ΔS 之和。从式(7.9)，对于膨胀

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{P_1}{P_2}$$

在混合时，

$$\Delta S = n_A R\ln\frac{P}{P_A} + n_B R\ln\frac{P}{P_B}$$

从式(2.8)，我们令 $P_A = X_A P, P_B = X_B P$（其中 X_A, X_B 是摩尔分数），得到

或

$$\Delta S=n_A R\ln\frac{1}{X_A}+n_B R\ln\frac{1}{X_B}$$

$$\Delta S=-n_A R\ln X_A-n_B R\ln X_B$$

将上式两边均除以 n_A+n_B，就得到单位量物体的 ΔS 为

$$\frac{\Delta S}{n_A+n_B}=-RX_A\ln X_A-RX_B\ln X_B \tag{7.21}$$

若共有 c 个组分，上式变为

$$\frac{\Delta S}{\Sigma n_j}=-R\sum_{j=1}^{c}X_j\ln X_j \tag{7.22}$$

这一表式给出了单位量物体的混合熵(SI 单位：$JK^{-1}mol^{-1}$)。

虽然式(7.22)系导自理想气体，它也适用于液体和固体溶液，只要在不同成分间的分子间力是均匀的就可以。特别是，理想混合熵公式总适用于同位素的混合。

例7.8 天然铅的同位素组成用原子百分数表示是：^{204}Pb，1.5%；^{206}Pb，23.6%；^{207}Pb，22.6%；^{208}Pb，52.3%．计算天然 Pb 中每摩尔同位素的混合熵。

原子百分数就是 $100X$，所以式(7.22)给出：

$$\frac{\Delta S}{1}=-R(0.015\ln 0.015+0.236\ln 0.236+0.226\ln 0.226+0.523\ln 0.523)$$

$$=-R(-0.063-0.341-0.336-0.339)$$

$$=-8.314(-1.079)=8.97JK^{-1}mol^{-1}$$

7.12 混合物的几率

为了能更深地理解两物质因相互扩散而混合的熵增大，让我们讨论一包含粒子数要小得多的混合过程．讨论两个等体积并为一闸门隔开的而又连接在一起的容器，有10个黑球在一个容器中，另有10个白球在另一容器中。若移去闸门，并彻底振摇这两个容器。结果将是白球和黑球随机地分配在两个容器中的混合物。实验告诉我们，我们可以振摇容器许多次，但两种球不混合并重新得到原始排列方式的几率是很小的。和两气体的相互扩散类似，球的混合本质上是一个不可逆过程。

为什么混合排列一直不断出现的理由是有许多许多方法达到混合物而只有一个方法达到完全分离的状态。用玩牌来类比上述情况就是一个打桥牌者的手中出现 13 张红心。大多数桥牌手从未拿到过一手13张红心，但这一副牌出现的几率并不比其他任一副特殊规格的13张牌多些或少些。但是，不含13张红心的牌有许多可能的副，所以在随机分发牌的情况下，极少可能出现包含13张红心为一手的牌。（实际几率是$\frac{52!}{39!13!}\approx 6.35\times10^{11}$ 次分发牌中的一次。）

我们从 N 个黑球和 N 个白球出发。任意一种将 B 个黑球和 $W=N-B$ 个白球放在一个容器中的几率是这样一种特殊排布例子几率 $p_i(B,W)$ 乘以将球安排到这一排布的方法数 g_i。注意右方容器中的排布是左方的一种“镜像”：若左方包含6个黑的4个白的，则右方必包含 4 个黑的，6 个白的。这样只要讨论一个容器就够了，因为另一个必跟着自动调

整。所以，若我们将球配对地讨论，一个放在左容器中，另一个放在右容器中。我们左边看到第一个球是黑的机会是$\frac{1}{2}$。如果它真是黑的，就放一个白球到右边去。左边第二个球是白的机会也是$\frac{1}{2}$，我们将它定为白的，并放一个黑的到右容器中。我们看出：在左容器中黑、白球的任意一种特殊顺序的几率是

$$p_i(B,W)=\left(\frac{1}{2}\right)^N$$

这样一种排布的统计权重是实现它的方法数（即，N个球置换的总数除以黑球和白球的置换数），这一因子是

$$g_i=\frac{N!}{B!W!}=\frac{N!}{B!(N-B)!}$$

于是任一排布的几率是

$$p(B,W)=g_ip_i=\frac{N!}{B!(N-B)!}\left(\frac{1}{2}\right)^N \tag{7.23}$$

由式(7.23)，放10个黑球在左边和10个白球在右边的几率是

$$p(10,0)=\left(\frac{10!}{10!0!}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{10}=\left(\frac{1}{2}\right)^{10}$$

因为10个选择中的任一其他特殊顺序都有同样几率，所以总的可能排列数是$\frac{1}{P(10,0)}=2^{10}=1024$。

$W=5,B=5$的混合构型的几率是

$$P(5,5)=\frac{10!}{5!5!}\left(\frac{1}{2}\right)^{10}=252\left(\frac{1}{2}\right)^{10}=\frac{252}{1024}=0.246$$

两边各有5个黑球和5个白球的分配方法有252个，而在右容器分配10个白球的方法只有一个。

20个球不算很多。对200个球，总的可能的排列数是$1\Big/\left(\frac{1}{2}\right)^{100}=1.268\times10^{30}$。其中只有一个是将100个白球放在左容器中。两容器中各放50个白球和50个黑球的排列数是

$$g(50,50)=\frac{100!}{50!50!}=3.70\times10^{27}$$

还有许多混合态，例如$p(51,49)$，$p(49,51)$等，它们也是重要的并且出现机会多。

若我们讨论1摩尔N_2和1摩尔O_2混合，这两气体将各有$6.022\times10^{23}=L$个分子分配在这两容器中。和$p(L,0)$的相比，$p\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$的几率变得十分巨大。

Stinling导出了一个大数阶乘的简单式子。上例中100!就是用它来计算的。

$$\ln N!\approx N\ln N-N$$

或

$$N!\approx\left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{7.24}$$

7.13 无序，几率和熵

我们已经看到，当图7.7中两容器间的闸门移去后，体系会自发地变成一种无序的状

态，这是因为无序态比未混合的有序态具有高得多的几率。当两气体因相互扩散而混合而发生的熵增加就是体系从一低几率态朝高几率态的移动。混合的结果如下：

1．减少了有序度；

2．增加了混乱度或无序度；

3．增加了几率；

4．增加了熵。

熵 S 和几率 p 间的定量关系可得自下列事实：熵是一相加的函数，而几率是一相乘的函数。若讨论两个体系所在态的几率是 p_1 和 p_2，熵是 S_1 和 S_2，则两体系在一起的几率是 p_1p_2，其熵是 S_1+S_2.所以 S 和 p 间的关系一定是对数关系，$S\propto\ln p$。

当考虑一类似黑球和白球（或 N_2 分子和 O_2 分子）的混合物时，当闸门一经移去后，分子在两容器间将有许多不同的排布。这些排布中的一部分比其他的几率要更大些，从式(7.23)知，这是因为有更多的方法达到这些排布。我们称一体系中粒子的任一种特殊的排列为体系的一个*微观态*。例如，在10个黑球和10个白球的场合，在每一容器中放置5个白球和5个黑球，有252个微观态。当粒子可分配在不同能级，每一个将粒子指定到允许能级上的方法也是体系的一个特殊微观态。Boltzmann 证明了熵应与体系不同微观态的平均几率相关。因此 S 正比于 p 的自然对数的平均值 $\overline{\ln p}$，

$$S=-k\overline{\ln p} \tag{7.25}$$

因为 S 是正的，而 p 是分数，$\overline{\ln p}$ 是负值，所以这里负号是必须的.比例常数是Boltzmann 常数 k（稍后将予以证明）。

若我们考虑一体系的所有不同微观态，并分别标以下标 $j=1,2,3\cdots$则 $\ln p$ 的平均值可如下计算

$$\overline{\ln p}=\sum p_j\ln p_j \tag{7.26}$$

这是5.10节一般平均公式的另一个例子，我们现在计算的是 $\ln p$ 的平均值。所以从式(7.25)，熵的一般 Boltzmann 表式是

$$S=-k\sum p_j\ln P_j \tag{7.27}$$

应用这一公式计算熵将在第12章中讨论。

式(7.27)的一个特殊情况是所有微观态具有相同几率。这就是图7.7中黑球和白球的情况。于是每一$p_j=p=\dfrac{1}{W}$，这里 W 是可能微观态的总数，所以对 j 的加和正好是 W

$$S=-k\Sigma p_j\ln p_j=-kW\frac{1}{W}\ln\frac{1}{W}$$

$$S=k\ln W \tag{7.28}$$

假设我们用这一公式计算1 mol N_2 和1 mol O_2 的混合熵。从我们前面关于混合问题的讨论，$p_i=\left(\frac{1}{2}\right)^{2L}$ 或 $W=2^{2L}$。因此，从式(7.28)，我们有 $\Delta S=k\ln 2^{2L}=2Lk\ln 2$。每摩尔的混合熵是$\dfrac{\Delta S}{2}=Lk\ln 2=R\ln 2$

另一方面，若我们从热力学公式(7.22)计算每摩尔的混合熵

$$\Delta S=-R\sum X_j\ln X_j=-R\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right)$$

$$= R\ln 2 = Lk\ln 2$$

这一计算表明：Boltzmann 公式(7.27)中的比例常数确实是 Boltzmann 常数k。

7.14 化合物的熵——从热容计算

我们已经知道怎样计算理想气体变化的熵，相变化的熵以及热流动的熵。我们还探索了用几率这一术语解释熵。我们将怎样得到大量在实验室和在技术操作中有意义的化合物的熵呢？但首先要问我们为什么需要这些数据？熵是支配着变化的热力学函数，化学家需要了解化学物质是怎样变化的和在各种可能条件下反应的。这是化学体系在不同温度和压力条件下的平衡位置问题。熵将提供这类问题的答案，但只能在一些进一步的热力学理论之后作出，这些热力学理论将在第 8 章中讨论。现在我们将说明：一物质的熵怎样通过测量从接近绝对零度到所需温度范围内的热容而计算得到的。测量熵的基本仪器，正像测量能量和焓一样是量热计。

热容通常在恒压时测量，为 C_P。从式(7.13)，在恒压时，$dH = C_P dT = TdS$。因此 $dS = \frac{C_P dT}{T}$。若我们已知 C_P 与 T 间的函数关系，就能积分这一方程找出恒压 P 时 S 因 T 产生的变化。即有

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT/T = \int_{T_1}^{T_2} C_P d\ln T \tag{7.29}$$

若在 T_t 发生相变化，则相应的 $\Delta S_t = \Delta H_t / T_t$ 必须包括入内。

例.7.9 计算 1mol H_2O 在 $P^\circ = 101.32$kPa 时从 263K 加热到 283K 的 ΔS。已知 C_P（冰）$= 2.09 + 0.126T$($JK^{-1}mol^{-1}$)，$\Delta H_f(273K) = 6000 Jmol^{-1}$，$C_P$(水)$=75.3 JK^{-1}mol^{-1}$。

从式(7.29)，

$$\Delta S = \int_{263}^{273} (209 + 0.126T)\frac{dT}{T} + \frac{6000}{273} + \int_{273}^{283} 75.3\frac{dT}{T}$$
$$= 2.09\ln\frac{273}{263} + 0.126\ (273 - 263) + \frac{6000}{273} + 75.3\ln\frac{283}{273}$$
$$= 26.0 JK^{-1}mol^{-1}$$

若热容测量能一直做到足够低的温度，C_P 数据可以外延到 0K；则我们就能写出一物

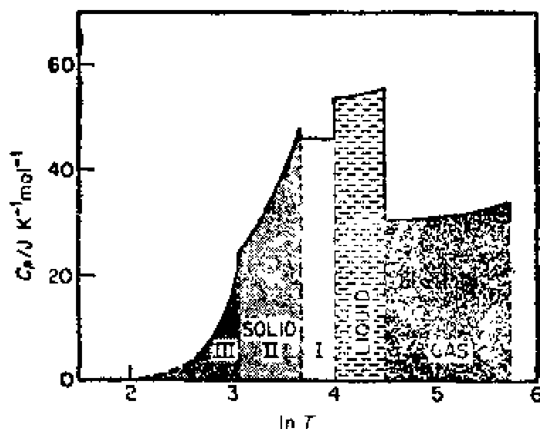


图 7.8 氧的熵随温度变化而变化的图解计算。C_P 作为 T 的函数的数据允许从 C_P-ln$T$ 曲线的面积计算 S

质在 0K 时的熵和任意其他温度 T'，例如 298.15K 时的熵的差的通式。从式 (7.29)，

$$S-S_0=\int_0^{T_f}\frac{C_P(c)}{T}dT+\frac{\Delta H_f}{T_f}+\int_{T_f}^{T_b}\frac{C_P(1)}{T}dT+\frac{\Delta H_v}{T_b}+\int_{T_b}^{T'}\frac{C_P(g)}{T}dT \qquad (7.30)$$

这一方程表明：怎样从靠近0K 出发到温度 T的范围内测量一物质的热容来计算其熵。所有发生在 0K 和温度高限 T'间的相变的ΔH也必须测量。这些可以在同一量热计中测量从在相变过程中温度不变时输入的电能值而得到。因此式(7.30)式中的所有项，除了熵当T 趋于 0K 时的极限 S_0 外都在量热计中测量。这一积分的几何图形表示见图 7.8，其中是氧的 C_P 对 $\ln T$ 作图，曲线下的面积加任何相变时的 ΔS，给出了温度在极限 $T_1=0$ 和 $T_2=298$K 间的变化的ΔS。

7.15 热力学第三定律

在式(7.30)中的熵在绝对零度时的极限值是由热力学第三定律给出。如G.N.Lewis和 M.Randall 在 1923 年所述："若各元素在某些晶态的熵在温度绝对零度时被取作为零，则每一物质就有一个确定的正熵，但在温度绝对零度时，熵可能变为零，并在完善晶态物质场合时确实这样变了"。这一叙述包括二个部分：(1) 对所有元素在其标准态 $P°$时，任意选定 $S_0=0$；(2) 宣称在 0K 极限时，任一元素或化合物在任意完善晶态的熵就也为零。这一宣称相当于说：在绝对零度时，任一包含完善晶体的物理变化或化学变化的$\Delta S_0=0$。

元素的 $S_0=0$ 的惯例类似于元素的 $H^\circ_{298}=0$。化学反应从不改变元素的本质，所以任意选定元素 $H°$和 $S°$ 的零点对计算化学反应的 $\Delta H°$和 $\Delta S°$值没有任何影响。将 0K 选为 $S°$和 298K 选为$H°$的参考点只是因为实验方便，在其中 $S°$数据得自外推 C_P 到 0K。所以元素的 $S_0=0$的惯例本身并不是热力学第三定律的部分。

第三定律是 Walther Nernst 在研究化学反应的 ΔS 值趋近 0K 极限时的行为时发现的。

已经对元素和晶体化合物做过关于第三定律的许多证实工作。但我们不能忘记：$S_0=0$ 只限于完善晶体物质。因此玻璃、固溶体和接近绝对零度时仍有结构无序的晶体都被排除在 $S_0=0$ 的规则以外。

7.16 第三定律熵

当式(7.30)中 $S_0=0$ 时，我们能从测量 C_P 数据计算 298.15K 时每摩尔物质的标准熵。一个这样一种计算的例子的纲要见表 7.1。从 C_P 数据按这方法得到的熵值称为第三定律熵。第三定律熵的一些例子包含在表A.2中。

熵的统计理论直接导致完善晶体 $S_0=0$ 的结论。在 0K 时，一完善晶体中的每一粒子（原子，离子或分子）都在它们的最低振动能态，并且没有转动能或平动能。每一粒子均在理想有序的晶格中占据一特殊的位置。因此，在式(7.28)中的。0K 时的晶体微观态数为$W=1$，而 $S=k\ln W=0$。换一种方式讲，在式(7.27)中，只有一种分布存在，就是完善排列的一种分布，其 $p_i=1$，而所有其他的 $p_j=0$，所以 $S=-\sum p_j\ln p_j=0$。

在有些场合，一晶体中的分子即使在绝对零度极限，也会出现多于一种的排布。所以，不满足 Lewis 和 Randal 的 $S_0=0$ 的条件。一个例子是氧化亚氮。在晶体中两个相邻

表 7.1　从测量其热容得到的 HCl 的第三定律熵

贡　　献	$JK\,mol^{-1}$
1. 从 0～16K 的外推值(Debye 理论，29.10节)	1.3
2. 从 16～98.36K 固体 I 的 $\int C_P d\ln T$	29.5
3. 相转变，固体 I→固体 II，1190/98.36	12.1
4. 从98.36～158.91K，固体 II 的 $\int C_P d\ln T$	21.1
5. 熔融，1992/158.91	12.6
6. 从158.91～188.07K 液体的 $\int C_P d\ln T$	9.9
7. 气化，16150/188.07	85.9
8. 188.07～298.15K 气体的 $\int C_P d\ln T$	13.5
	$S^\circ_{298.15}=185.9$

的 N_2O 可以取向为(ONN NNO)或是(NNO NNO)中的一个，如图 7.9 所示。在这两个种类间的能量差 $\Delta\epsilon$ 是这样微小，以致它们的相对几率 $e^{\Delta\epsilon/kT}$ 即使在很低温度时也实际上为1。当晶体 N_2O 的 C_P 在一量热计中被测定时，这晶体在极低温度时，由于在晶体结构中分子的两种可能取向，总包含着残留的无序性。在很低温度时，因为在冷冻晶体中再取向的速率变得极慢，这种无序被"冻结住"了。



图 7.9　在一 N_2O 晶体中的残留无序模型

作为这种残留无序的后果，极限值 S_0 不为零，这是因为总保留着两种排布的混合熵的缘故。因为两种排布的几率都是 $\frac{1}{2}$，从式(7.21)，得每摩尔混合残熵为

$$S_0^* = -R\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right)=R\ln 2=5.77JK^{-1}mol^{-1}$$

第12章中统计公式算出的 N_2O 的熵是 $4.8JK^{-1}mol^{-1}$，比第三定律的值要高。因为熵测量的实验不确定性的值约为 $1.0JK^{-1}mol^{-1}$，N_2O 晶体的这种残留的混乱性提供了在这种场合第三定律熵和统计熵之间不一致性的定量解释。但在大多数场合，统计的和第三定律的值的符合程度是在实验误差以内的，于是，我们相信一完善晶体的 Lewis 和 Randall 的要求在很低温度时是满足的。

7.17　化学反应的熵变化

对许多化合物，现在已经得到了它们的从热容数据算出的第三定律熵和从光谱数据算出的统计熵（第12章）。它们通常以 S°(298K)列表，这是在 25℃ 时的标准态值。从这些数据，大量化学反应的 ΔS°(298K)能被计算出来。

例 7.10　从表 A.2 中的第三定律熵，计算下列反应的 ΔS°_{298}



$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O(g)$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{298}&=2S^\circ(H_2O)+S^\circ(CO_2)-S^\circ(CH_4)-2S^\circ(O_2)\\&=2(188.7JK^{-1}mol^{-1})+213.7-186.2-2(205.1)\\&=-5.3JK^{-1}mol^{-1}\end{aligned}$$

注意反应 ΔS° 的单位是 $JK^{-1}mol^{-1}$（见第6.12节）

当任一化学反应发生后，宇宙的熵必增大，以严格与热力学第二定律相一致。当然，这定律并不是指每一反应的 ΔS 必须是正的，$\Delta S_r^\circ>0$。它只是指：反应体系加上环境的 ΔS 必须是正的，在下一章中，我们将看到怎样将 ΔS_r° 和 ΔH_r° 的值结合一起以得到任一化学反应方向的判据。[对例 7.10 中的反应，$\Delta H^\circ(298K)=-803kJmol^{-1}$。估算宇宙的 ΔS]

习　题

1. 1mol288K 的水与 1mol370K 的水在一绝热容器中混合后并达到平衡，假定水的 C_P 与 T 无关，并等于 $77JK^{-1}mol^{-1}$，计算这过程的 ΔS。
2. 计算 1.000kgCH_4 的 $S(101kPa,1000K)-S(101kPa,300K)$。（见表6.2）
3. 一5A 的电流流经一30Ω 并用水流维持其温度为 300K 的电阻，经 30min 后，计算(a)电阻的 ΔS；(b)水的 ΔS。
4. 一5A 的电流流经一热绝缘的 30Ω 电阻 历时 30 s，电阻的起始温度为 300K，其质量是 10 g，比热是 $C_P=1.00JK^{-1}g^{-1}$，计算(a)电阻的 ΔS，(b)其环境的 ΔS。
5. 汞在 P°，630K 时沸腾，其 $\Delta H_v=64.9kJmol^{-1}$，$C_P(Hg,l)=28.0JK^{-1}mol^{-1}$，$C_P(Hg,g)=20.8JK^{-1}mol^{-1}$，计算摩尔熵的差 $S_m(Hg,l,300K)-S_m(Hg,g,700K)$。
6. 1摩尔过热水在 383K 和 101 kPa 时蒸发，计算水和环境的 ΔS。$\Delta H_v(373K)=47.3\ kJmol^{-1}$，$C_P(H_2O,g)$（表6.2），$C_P(H_2O,l)=75.4JK^{-1}mol^{-1}$。
7. 计算混合 79%N_2，1%Ar 和 20%O_2 的 ΔS_m。
8. 1摩尔过热水在 383K 和 100kPa 时蒸发。从下列数据计算水和环境的 ΔS，水在 383K和压力为142.8 kPa 时沸腾，在这 T 和 P 时，它的 $\Delta H_V=40.15kJmol^{-1}$，并假设常数：$\alpha(l)=7.8\times10^{-4}K^{-1}$；$\rho(l)=0.955gcm^{-3}$[应用表8.1 中的 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$]
9. 一份水的样品突然绝热地从 100kPa 压缩到 1000kPa。其起始 $T=300K$，则其终了 T 是多少？[先证明 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\alpha TV/C_P$，见题8]
10. 汞从 0 到 100°C 的热膨胀系数 α' 是

$$\alpha'=\left(\frac{1}{V_0}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=1.817\times10^{-4}+5.90\times10^{-9}t+3.45\times10^{-10}t^2$$

    其中 t 是°C，V_0 是 0°C时的体积。Hg 的 $S^\circ(298K)$ 是 $75.9JK^{-1}mol^{-1}$。假定 α' 与 P 无关[题8]，计算 10^3kPa 时的 $S(298K)$。
11. 对 AgCl(c)，$S^\circ(298K)=96.2JK^{-1}mol^{-1}$，$C_P=(62.3+4.18\times10^{-3}T-11.2\times10^3T^{-2})JK^{-1}mol^{-1}$，画一从 298K 到 728K（熔点）的 S° 的图。
12. 一蒸汽机在 140 和 30°C间工作，要产生 1kJ 的功，从热源取出最小热量是多少？
13. 在一些冬季不太冷的地区，热泵可用于冬季室内取暖而夏季作室内冷却用。假定这泵有理想的热力学效率，试比较在冬天和夏天维持室温为 25°C(室外温度分别为12和38°C）费用的大小。在做这计算中你用了哪些假设？假定当外面为12°C时，热泵要有50%时间在运转，若外面温度下降到 0°C，这热泵是否仍能维持室内温度为25°C？
14. 一冰箱放在一温度为30°C的室内能维持内部温度为2°C。热传送入冰箱的速率为 10^4Jmin^{-1}。若该冰箱能以最大热效率的50%进行工作，它所需的功率是多少？
15. 证明在 P-V 图上两可逆绝热线不可能相交。
16. 推导 Van der Waals 气体的 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 的表达式。计算在 298 K 时将 1 mol CO_2 从 0.1 m^3 压缩到

0.001m³ 的 ΔS，计算时，(a)作为理想气体计算，(b)作为 Van der Waals 气体计算。

17. 苯和甲苯能以各种比例互溶并且没有热释放出来，计算在任一等温过程中于 300K 时分离苯和甲苯的等摩尔混合物所需的最小功。

18. 从下列热容数据计算银的 S°(298.15K)

T(K)	15	30	50	70	90	110	130	150
C_P($JK^{-1}mol^{-1}$)	0.67	4.77	11.65	16.33	19.13	20.96	22.13	22.97
T	170	190	210	230	250	270	290	300
C_P	23.61	24.09	24.42	24.73	25.03	25.31	25.44	25.50

低于 15K 时，$C_P = AT^3$，其中 A 是一常数。

19. 冰的晶体结构如图 29.3 所示。证明冰在 0K 时，由于水分子的不同可能排布 W 而有的残熵为

$$S_0 = R\ln W = R\ln\frac{3}{2} = 3.37JK^{-1}mol^{-1}$$

20. 对于一状态方程，$PV = nRT - n^2a/V$，证明 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = nRV^2/(n^2a - PV^2)$。计算 NH_3 的 S_m(300K，10^3kPa) $- S_m^{\circ}$(300K)，这时 $a = 0.417m^6Pamol^{-2}$。(见题 8)

21. 在 1871 年，J.C.Maxwell 提出了所谓挑拣魔，"这是一种有特殊能力的小人，它能跟随每一个分子的历程，并能做我们现在所不能做的……让我们假设有一容器被一隔板分成 A、B 两部分，隔板上有一小孔，有一能看到单个分子的小人在启闭这小孔，它只让快速分子从 A 到 B，并只让速度慢的分子从 B 到 A，因此，它能够与热力学第二定律相背地不消耗功而升高 B 的温度和降低 A 的温度"。你能使第二定律不为这魔所破坏吗？

22. 已测定了水的游离焓[J.Chem.Thermodyn.,9,65(1977)]

T(K)	273.70	284.85	298.15	303.65	313.15	323.15
ΔH_i°($kJmol^{-1}$)	62.13	58.94	55.84	54.28	52.81	51.01

将这些数据拟合成下列形式的方程

$$\Delta H_i^{\circ} = A(T - 298.15) + B(298.15)^2$$

并计算 298.15K 时的反应的 ΔC_P°

23. 1mol H_2 在 400K 时，从 100kPa 经绝热可逆压缩至 1000kPa，假定它是理想气体，并且 $C_P = 28.9$ $JK^{-1}mol^{-1}$。这一变化的 ΔU，ΔH，ΔS 是多少？

24. 等熵（绝热可逆）压缩系数是 $\beta_S = -V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$。证明：

$$\beta - \beta_S = \alpha^2 TV/C_P.$$

25. 声速 u 与 β_S 的关系为 $u^2 = (\beta_S\rho)^{-1}$。计算环己烷在 100kPa 和 298K 时的 β 和 β_S，已知

$u = 1250ms^{-1}$ $\quad\quad$ $\rho = 0.7739gcm^{-3}$

$\alpha = 1.215\times10^{-3}K^{-1}$ $\quad\quad$ $C_P = 1.86JK^{-1}g^{-1}$。

第 8 章　物理平衡和化学平衡

世界是场景始终处于变化中的舞台。我们的生存取决于在我们周围发生的以及在我们身体内活着的细胞里发生的那些物理和化学变化。我们点燃火以保持温暖。由于机车中燃料的燃烧而带着我们来来去去，靠身体内食物的氧化来维持身体的温度，并产生生物化学燃料(ATP，腺苷三磷酸）以供给肌肉做工。

化学热力学的目的是提供事物变化的基本定律、变化进行的方向和在给定条件下变化能够达到的平衡点。许多变化和平衡发生在诸如溶液、非理想气体和晶体的体系中，其中分子间的作用力很大，因此对平衡有重大影响。在这些体系中平衡定律的基本内容被非理想体系的热力学定律的问题所复杂化。因此，在本章中我们将讨论应用于纯物质和理想气体的平衡定律，然后在第10章我们再考虑将此定律扩展到非理想气体和溶液。

8.1　熵和平衡

熵函数 S 提供控制物理化学变化的统一原理。在孤立体系中发生的任何变化

$$\Delta S \geqslant 0 \tag{8.1}$$

孤立体系是内能 U 和体积 V 保持不变的体系。这样，式(8.1)说明，对于恒 U 和 V 的体系，熵 S 只能增加或保持不变。当 S 保持常数则体系处于平衡。若体系的状态变化，其熵必定增加。包含在式(8.1)中的自然规律只不过是宏观世界是由极大量微观粒子（分子、原子和离子）所构成的这一事实的必然结果。在孤立体系中发生变化时熵的自发增加是因为微观世界中的粒子在其自然运动中必然趋向于增加其排列的混乱程度或几率。

我们在世界上具有复杂的、高度有序的和似乎最不可能发生的身体和大脑，这个事实表明熵定律只能应用于完全孤立的体系。在体系的一部分中熵的减少由体系的另一部分中熵较多的增加来偿还是可能的。换言之，若我们所研究的特定体系不是孤立的，则不可抗拒的熵增加定律要应用于体系加环境，而不是仅仅应用于体系。生物机体能维持他们的有序结构或渐渐变得复杂，因为他们是敞开体系，他们从环境中取得有机物质并排出较简单的有机物质。

8.2　动平衡

平衡要求体系的宏观性质不再随时间而变化。这就是在 t 和 $t+\Delta t$ 期间测量不出体系宏观性质的任何差别.但是在微观水平上体系肯定不是静止的.在气体和液体中分子连续快速运动，晶体中的质点在其平衡位置附近振动。考虑一个典型的相平衡，例如，在沸点时液体与其蒸气的平衡。在一个封闭容器中，分子离开液体表面的速率与分子从蒸气进入液体表面的速率相等。

在化学平衡中也是这样，参与反应的分子连续地快速相互转化。以 $H_2+I_2=2HI$ 反应为例。在平衡时 H_2 和 I_2 分子仍以很快速度转化成 HI 分子，而 HI 分子快速分解成 H_2 和 I_2。正反应的和逆反应的速率相同，因此体系的组成没有发生变化并根据式 (8.1)$\Delta S=0$。

物理化学的平衡总是动的而绝不是静的。体系的宏观物质不表现出变化，但从微观水平上来看分子是活动的。在 1863 年挪威化学家 Guldberg 和 Waage 首先给出动化学平衡的数学表达式。在 HI 反应中，他们写出正反应的速率为

$$v_f=k_f\{H_2\}\{I_2\}$$

式中$\{H_2\}$和$\{I_2\}$表示 H_2 和 I_2 的"活泼质量"，k_f 是速率常数。他们所说的"活泼质量"与浓度成正比。逆反应的速率写为

$$v_r=k_r\{HI\}\{HI\}=k_r\{HI\}^2$$

在平衡时，正反应和逆反应的速率相等，$v_f=v_r$，或 $k_f\{H_2\}_{平衡}\{I_2\}_{平衡}=k_r\{HI\}^2_{平衡}$，那么

$$\frac{\{HI\}^2_{平衡}}{\{HI\}_{平衡}\{I_2\}_{平衡}}=\frac{k_f}{k_r}=K \qquad (8.2)$$

正反应和逆反应速率常数之比是平衡常数 K。

8.3 自由能函数

宇宙中变化的唯一热力学推动力是熵增加。但是考虑整个宇宙（或者所研究的体系加上其紧邻的环境）常常是不方便的。我们需要能够单独用于体系的平衡判据。换言之，把宇宙的 $\Delta S>0$ 与能单从计算体系的某种函数的变化关连起来常常是方便的。

研究化学体系两个最重要的条件是(1)恒 T 和 V,(2)恒 T 和 P。恒 T 和 V 的条件经常用于物质性质的理论解释，因为它允许我们研究温度的影响而不被作用于体系的 PV 功所复杂化。恒 T 和 P 的条件特别适用于讨论化学反应和相转变的平衡条件。

1882 年 Helmholtz 引进了以 T 和 V 为自变量的热力学函数并称为自由能。我们将称为 Helmholtz 自由能，以符号 A 表示，其定义为：

$$A=U-TS \qquad (8.3)$$

在这 A 函数中，用 T 乘以 S 是因为需要适当的量纲（TS 具有能量的量纲）。

1876 年 Gibbs 引进了以 P 和 T 为自变量的函数，我们称为 Gibbs 自由能 G。其定义为：

表 8.1 热力学函数

函数名称	符号和自变量	定义	微分表达式	相应的 Maxwell 关系式
内能	$U(S,V)$		$dU=TdS-PdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
焓	$H(S,P)$	$H=U+PV$	$dH=TdS+VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
Helmholtz 自由能	$A(T,V)$	$A=U-TS$	$dA=-SdT-PdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
Gibbs 自由能	$G(T,P)$	$G=H-TS$	$dG=-SdT+VdP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$

$$G = A + PV \tag{8.4}$$

因为 $H = U + PV$，

则

$$G = H - TS \tag{8.5}$$

基本的热力学函数和某些重要的关系（将在本章的后面推导）总结在表8.1中。

8.4 Helmholtz 函数 A 的解释

现在我们要说明怎样用 Helmholtz 自由能的变化 ΔA 来指示在恒 T 和 V 的体系中自发变化的方向。考虑图8.1中宇宙中的一个孤立部分，它由系统 a（处于恒 T 和 V）和其环境 b(恒 T 的巨大热溶）所组成。任何发生在体系 a 中的自发变化必伴随着宇宙的熵增加。因此，

$$\Delta S = (\Delta S_a + \Delta S_b) \geqslant 0 \tag{8.6}$$

等号对应于平衡条件，即可逆过程。

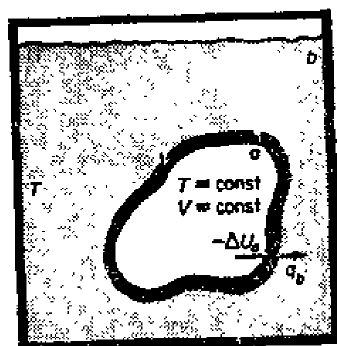


图8.1 宇宙中的一个孤立部分，由体系a恒T和V浸入大热溶b（环境）所组成

因为a的体积不变，所以发生在 a 中的任何变化都不能对 b作 PV 功。若没有对 b 作其他功，则 a 和 b 之间的作用只有热传递。因为 $\Delta U_a = q + w = q$，热的这种传递导致 a 的内能改变 ΔU_a，则被 b 接收的热为 $-\Delta U_a$。因为 b 是恒温的巨大热储器，热传递到其中是可逆的，并且

$$\Delta S_b = q_{可逆}/T = -\Delta U_a/T$$

因此式(8.6)变成

$$\Delta S = \Delta S_a - \frac{\Delta U_a}{T} \geqslant 0$$

或

$$\Delta U_a - T\Delta S_a \leqslant 0 \tag{8.7}$$

用 Helmholtz 函数 A 表述，恒温过程的式(8.7)变成

$$\Delta A_a = \Delta U_a - T\Delta S_a \leqslant 0$$

因此在恒 T 和 V 的体系中任何自发变化 A 函数必减小。上面的讨论表明，自发变化时宇宙的熵增加，但是应用 Helmholtz 函数 A 使我们能把宇宙的 $\Delta S > 0$ 与恒 T 和 V 时体系的 $\Delta A < 0$ 联系起来。

Helmholtz 函数的符号 A 来自德文(Arbeit)功。对于等温过程一个体系的 $-\Delta A$ 是发生任何变化时能从体系中获得的最大功的量度。从式(8.3)，

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \quad (恒\ T) \tag{8.8}$$

但是 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q_{可逆} + \mathrm{d}w_{可逆}$和 $\mathrm{d}q_{可逆} = T\mathrm{d}S$。那么从式(8.8)，

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}w_{可逆} \text{或}\ w_{可逆} = \Delta A \tag{8.9}$$

可逆功是能获得的最大功，因为它是对抗恰巧处于平衡值的最大的力所作的功。

8.5 由 A 导出的状态方程式

从 $A = U - TS$，A 的全微分为

$$dA = dU - TdS - SdT \tag{8.10}$$

从式(7.6)将 $dU = TdS - PdV$ 代入，我们得到

$$dA = -PdV - SdT \tag{8.11}$$

在恒 T 时，

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \tag{8.12}$$

倘若我们知道 Helmholtz 自由能 $A(V,T)$，则这方程式允许我们计算任何物质的压力（作为 V 和 T 的函数）。物质的状态方程式确切地说是函数$P(V,T)$。式(8.12)是完全普遍式；它可以应用于液体和固体以及气体。

若我们将式(8.3)$A = U - TS$ 代入式(8.12)，得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P \tag{8.13}$$

因为我们能够证明* $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$，式(8.13)变为

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{8.14}$$

这方程有时称为*热力学状态方程式*。我们称 $(\partial U/\partial V)_T$ 为内压力，因为它是物质中分子间作用力的量度。$(\partial P/\partial T)_V$ 是压力随温度变化速率的量度，并称 $T(\partial P/\partial T)_V$ 为*热压力*。若我们知道物质的普通状态方程式，即如 $P = F(V,T)$，我们能用式(8.14)计算内压力。

例8.1 遵守 Van der Waals 方程式的气体，其内压是什么？

对于 Van der Waals 气体

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

因此$(\partial P/\partial T)_V = nR/(V - nb)$。从式(8.14)，

$$(\partial U/\partial V)_T = -P + \frac{nRT}{V - nb} = \frac{n^2a}{V^2}$$

回答是项 a 作为气体内聚力的量度，这与 Van der Waals 的原意一致。对于1摩尔CO在 101.32 kPa 和273.15K，$V = 22.263 \times 10^{-3} m^3$，由 $a = 0.3637\ m^6\ Pa\ mol^{-2}$，则内压是 734 Pa，大约是外压力 101.325k Pa的0.7%

8.6 Gibbs 函数 G 的解释

通过与8.4节相似的讨论，我们可以说明：ΔG 指示在恒 T 和 P 的体系中任何自发变

* 由 $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$ 和 $dA = -PdV - SdT$，$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$ 和 $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$。因为微分的次序对结果没有差别，$\partial/\partial T(\partial A/\partial V)_T = \partial/\partial V(\partial A/\partial T)_V$，因此 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$（Maxwell关系式之一）。本推导是 Euler 规则的特殊应用，Euler 规则：若 $dF = Mdx + Ndy$ 是函数 $F(x,y)$ 的全微分，则$(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$。

化的方向。在此情况下传递到恒压的环境中的热是 $-\Delta H_a$（代替在恒容时的 $-\Delta U_a$）。那么 $\Delta S_a=-\Delta H_a/T$ 与式(8.7)相似，为

$$\Delta H_a-T\Delta S_a\leqslant 0$$

或由式(8.5)，

$$\Delta G_a\leqslant 0(\text{恒}T,P) \tag{8.15}$$

从 $G=A+PV$，全微分是 $dG=dA+PdV+VdP$，用式(8.11)的 dA 代入，得到

$$dG=-SdT+VdP \tag{8.16}$$

这个表达式是在恒 T 和 P 的体系中，用 G 来作为平衡标准的基础。我们应该记住这些方程式，诸如式(8.16)，是在平衡时体系状态函数的微分关系式。从式(7.6)，$dU=dw_{\text{可逆}}+dq_{\text{可逆}}=-PdV+TdS$ 能立即导出，他们结合了第一和第二定律应用于平衡（可逆）过程。在一个恒 T 和 P 的体系中，$T=$常数，$dT=0$；$P=$常数，$dP=0$，因此式(8.16)变成，

$$dG=0(T\text{ 和 }P\text{ 为常数}) \tag{8.17}$$

在任何恒 T 和 P 的体系中，当平衡时体系中的任何变化必须 $dG=0$。换言之，当恒 T 和 P 的体系趋向平衡时，G 必须趋向极大或极小。显然，由式(8.15)知 G 极小是平衡条件，因为在恒 T 和 P 的体系中任何自发变化的 G 都减小。

若将恒 T 和 P 体系的 G 对任何体系中变化（例如化学反应的程度）度量的参量 ξ 作图，在参量 ξ 的平衡值时 G 是极小。用数学术语来表示平衡条件就是 G 的极小条件：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}=0;\quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P}>0 \tag{8.18}$$

应用这个平衡判据于化学反应的实例，将稍后一些考虑。

考虑应用 Gibbs 自由能 G 于物质的相变，例如纯固体的熔化。图 8.2 表示在 $P^\circ=101.32$ kPa 时单位量铅（固体或液体）的 Gibbs 自由能(G_i)与温度的函数关系。（注意 G 是广延的状态函数，而 G_i 是强度状态函数，在 SI 单位中 G_i 是摩尔Gibbs自由能，以 Jmol^{-1} 为单位。）固体的曲线与液体的曲线相交在正常的熔点 $T_f=600$ K。因此在 T_f 时，

$$G_i(\text{固})=G_i(\text{液})$$

高于 T_f 的固体铅的曲线和低于 T_f 的液体铅的曲线是外延的，采用虚线。

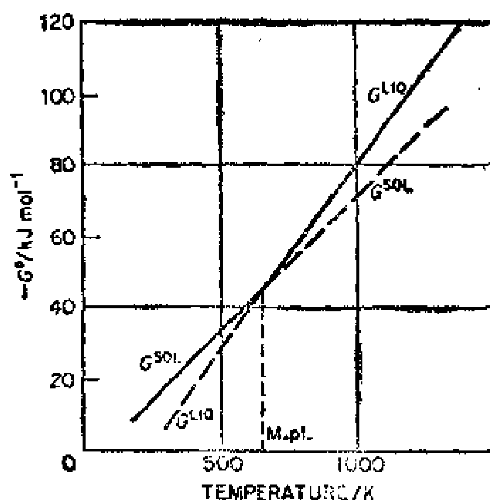


图 8.2　在 101.3kPa 时固体和液体铅的摩尔 Gibbs 自由能与 T 的函数关系

当液体过冷至低于凝固点或过热超过其沸点，就说是处于介稳状态。过热的固体只能存在极短的时间，小于 1s；但是通过仔细加热液体使其中没有悬浮粒子，则过热液体常常能保持不变。虽然用实验测定介稳状态物质的性质是行不通的，它们的热力学性质，诸如 G、H、S 和 C_p，可以从经验方程式或从统计热力学的理论公式外延计算。于是图 8.2 所示的处于介稳状态铅的 G_i 值是十分可靠的，只要它们离开正常沸点不要外延太远。

低于熔点时，我们可以看出，G_i（液）$>G_i$（固）。因此若介稳液体凝固，体系的 G 降低。类似地，高于熔点时，G_i（固）$>G_i$（液），所以过热固体熔化将降低体系的 G。若体系维持恒 T 和 P，相变总是这样发生，使体系最后的 G 尽可能达到极小。

8.7 相平衡——Clapeyron-Clausius 方程式

纯物质的两个不同相之间的热力学平衡条件是两相的摩尔 Gibbs 自由能相等。用下标 i 指示一种物质的两个相 a 和 b，

$$G_i^a(T,P)=G_i^b(T,P) \tag{8.19}$$

我们已经明确地写出 G_i 作为自然变量 T 和 P 的函数。式(8.19)中用上标 a 和 b 标明的两相可能是固体和液体、固体和气体、液体和气体、相同的物质而具有不同晶体结构的两个固相，或者液氦的两种不同液相（这是独一无二的情况）。若我们将 $G_i^a(T,P)$ 和 $G_i^b(T,P)$ 形象化地看作是在 G-T-P 三维空间里的两个表面，式(8.19)是这些表面相交的条件。由式(8.19)指定的点定义曲线 $P(T)$ 或 $T(P)$。这曲线是 $a\to b$ 相变的平衡 P-T 曲线。这种相平衡的方程式首先由法国工程师 Clapeyron 在 1834 年提出，约 30 年后 Clausius 以熵函数为基础严格地推导出该式。

若 T 和 P 沿着平衡曲线改变到 $T+dT$ 和 $P+dP$，必须维持 G_i^a 和 G_i^b 相等，所以式(8.19)变为：

$$G_i^a+dG_i^a=G_i^b+dG_i^b \tag{8.20}$$

式中 dG_i^a 和 dG_i^b 是 G_i^a 和 G_i^b 由 dT 和 dP 引起的变化。从式(8.19)和式(8.20)，有 $dG_i^a=dG_i^b$。于是 dG 的一般公式(8.16)给出

$$-S_i^a dT+V_i^a dP=-S_i^b dT+V_i^b dP$$

重排，得

$$\frac{dP}{dT}=\frac{S_i^b-S_i^a}{V_i^b-V_i^a}=\frac{\Delta S}{\Delta V} \tag{8.21}$$

这是 Clapeyron-Clausius 方程式的最一般的形式。

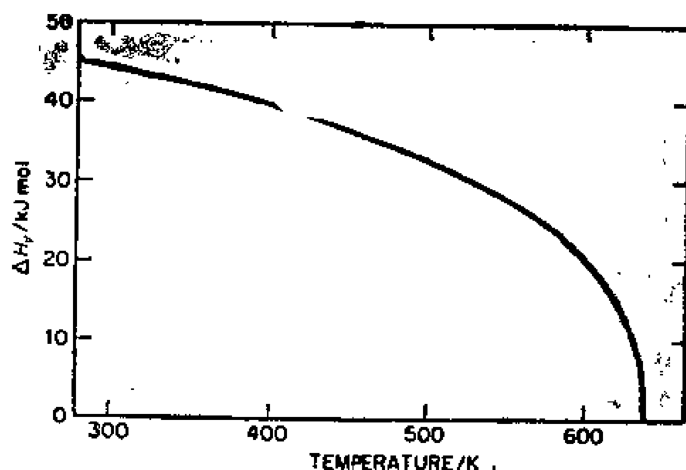


图 8.3 水的蒸发焓与温度的函数关系。在临界温度 T_c 时 H_c 趋于零

正如式(7.14)所示，在平衡条件下相变的 ΔS 是 $\Delta H/T$，所以式(8.21)可以写成：

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{8.22}$$

这方程式的积分给出相变的 P-T 曲线的明确表达式。为了进行积分，我们要知道 ΔH 和 ΔV 依赖于 T 和 P 的关系。例如图 8.3 表示水的蒸发焓 ΔH_v 随温度的变化，温度从 273 K 到临界点 647.2 K。在所研究的 T 和 P 范围两相密度 ρ 的数据，相当于 $\Delta V(T,P)$ 数据。

$$\Delta V_m=V_m^b-V_m^a=M\left(\frac{1}{\rho_b}-\frac{1}{\rho_a}\right) \tag{8.23}$$

式中 M 是摩尔质量而 V_m 是摩尔体积。

通常，我们没有关于相变的 ΔH 和 ΔV 的完整数据，但是能进行适当的近似处理。在较短的 T 和 P 范围，将 ΔH 和 ΔV 看成常数，则式(8.22)能够积分。

例8.2 一般常认为，滑冰时冰鞋刀刃的压力使在其下的冰熔化，形成薄而滑的水层。某人重 80kg 穿的溜冰鞋的冰刀为 200×1.00mm。若压力分布均匀，在此溜冰鞋的刀刃下面冰的熔点应该是多少？

在 101.32 kPa 和 273.15 K 冰和水的密度为 ρ(水)=0.917×10³ kgm⁻³，ρ(冰)=0.998×10³kgm⁻³。ΔH_f 为333.5kJkg⁻¹。在冰刀刀刃下面压力的增加是

$$\Delta P=\frac{80\ \text{kg}\times 9.81\ \text{ms}^{-2}}{0.200\ \text{m}\times 0.001\ \text{m}}=3.92\times 10^6\ \text{Pa}$$

从式(8.23)，

$$\Delta V_f=18.0\times 10^{-3}(\text{kg mol}^{-1})\left(\frac{1}{0.998\times 10^3}-\frac{1}{0.917\times 10^3}\right)\frac{1}{\text{kgm}^{-3}}$$
$$=-1.59\times 10^{-6}\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$$

因此，从式(8.22)，在 273.15K 时，

$$\frac{dP}{dT}=\frac{333.5\times 10^3\times 18.0\times 10^{-3}(\text{Jmol}^{-1})}{(273.15\ \text{K})(-1.59\times 10^{-6})(\text{m}^3\ \text{mol}^{-1})}=-1.38\times 10^7\ \text{PaK}^{-1}$$

我们假设在一个小的温度区间内，dP/dT 保持常数。于是 $\Delta P=3.92\times 10^6$Pa，则 $\Delta T=-0.28$K。看来好像关于溜冰鞋压力均匀之说很难使冰的熔点降低到足以产生水层。尽管这样，人们确在溜冰，所以理论模型一定有某种毛病：冰刀的刀刃不是平面而是凹面，接触的真实面积只是我们在计算时所用面积的 1% 到 10%。

对于大多数固⇌液相转变，在熔点时固体的密度大于液体。这样式(8.22)中的 ΔV_f 是正的。因为 ΔH_f 经常是正的，则导致 $dP/dT>0$，固体的熔点随压力而增加。冰和固体铋是例外，在 T_f 时 ρ（液）$>\rho$（固）。冰具有独特的开放结构(见图 29.3)，当冰熔化时体积确实收缩，因为水分子在液态能够彼此靠得更紧。

8.8 蒸气压与温度的关系

对于液体⇌蒸气相转变，平衡的 P-T 曲线给出蒸气压与温度的依赖关系。对于液体和蒸气间的平衡，式(8.22)变为

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_v}{T_b\Delta V_v}=\frac{\Delta H_v}{T_b(V^g-V^l)} \tag{8.24}$$

式中 T_b 是沸点，ΔH_v 是蒸发焓。在应用式(8.24)时，通常 V^l 与 V^g 相比，忽略 V^l 是很好

的近似．并假设蒸气的行为是理想气体．$V^g = nRT/P$．于是式(8.24)变成，

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_v}{T(RT/P)}\text{或}\frac{1}{p}\ \frac{dP}{PT}=\frac{\Delta H_v}{RT^2}\text{或}\ \frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta H_v}{RT^2} \tag{8.25}$$

在T的一段适当范围内，例如30K或40K，我们可以认为ΔH_v是常数．采用这近似，积分式(8.25)得到，

$$\ln P=\frac{-\Delta H_v}{RT}+\text{常数} \tag{8.26}$$

或在确定的上下限间积分，得到

$$\ln\frac{P_2}{P_1}=\frac{-\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \tag{8.27}$$

若我们已知P_1和T_1以及蒸发焓，则利用此式可以计算T_2时的蒸气压P_2．

例8.3 苯的正常沸点(在$P^\circ = 101.3$ kPa)是353.2 K．计算苯在330 K沸腾时的压力．

在蒸气压或沸点的近似计算中，如在本例中，Trouton规则可以用来估计ΔH_v，它等于$90T_b$．在本例中，$\Delta H_v=(90)(353)=31800\ \text{Jmol}^{-1}$．从式(8.27)，

$$\ln\frac{P_2}{101.3\ \text{k Pa}}=\frac{-31800\ \text{J}}{8.314\ \text{J/K}}\left(\frac{1}{330\ \text{K}}-\frac{1}{353\ \text{K}}\right)=-0.755$$

因此$P_2 = 47.6$kPa

例8.4 乙醚的正常沸点是307.6K．醚储藏在铝质圆桶中，它能经受10^3kPa压力．装有醚的圆桶能够安全放置的最高温度是多少？在沸点时醚的ΔH_v是27.0kJmol^{-1}．

从式(8.25)可知，ΔH_v越大则蒸气压P随T的升高而上升越大．当醚的温度上升超过T_b，其ΔH_v将下降．因此若我们用T_b时的ΔH_v值来解本题目，我们将过高地估计P随T的增加。因为这样过高的估计将改进安全系数，在此情况下我们没有疑虑地采用$\Delta H_v = 27000\text{Jmol}^{-1}$．那么，从式(8.27)，

$$\ln\frac{10^3}{101.32}=\frac{-27\,000}{8.314}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{307.6}\right)$$

结果是$T_2 = 393$K．当然，我们不希望达到接近爆裂的压力，容许的安全系数至少为2是适当的，那么

$$\ln\frac{5\times10^2}{101.32}=\frac{-27000}{8.314}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{307.6}\right)$$

则$T_2 = 362$ K．装乙醚的圆桶应当不许超过此温度。

表8.2 从熔点到沸点的液体蒸气压

$\ln P(\text{Pa}) = A - B/T - C\ln T$

液体	A	B	C	液体	A	B	C
Ar	37.27	1 147	2.814	CH_4	39.36	1 378	3.283
Na	31.23	13 290	1.178	CH_3Cl	55.59	3 917	5.133
K	31.56	10 980	1.37	$CHCl_3$	49.32	5 019	3.916
Zn	32.53	15 360	1.127	CF_4	28.73	1 687	1.132
Hg	29.19	7 710	0.840	CCl_4	60.88	5 856	5.669
Pb	32.76	25 100	1.05	CS_2	41.56	4 247	2.90
N_2	34.99	861	2.833	C_2H_4	45.12	2 328	3.865
O_2	39.25	1 147	3.334	C_2H_6	42.09	2 430	3.332
Cl_2	41.71	3 258	3.017	$(CH_3)_2CO$	49.93	5 074	3.966
Br_2	40.88	4 603	2.661	C_4H_{10}	50.67	3 982	4.376
HCN	30.41	3 687	1.148	CH_3OH	56.55	6 128	4.634
H_2O	60.32	6 851	5.138	C_6H_6	52.84	5 501	4.779
NH_3	45.70	3 714	3.406	$(CH_3)_3N$	74.20	4 933	7.978

式(8.26)提出经常应用于蒸气压数据表格的公式，$\ln P = A - B/T$.此公式暗示 ΔH_v 是常数。由于我们知道 ΔH_v 确实随T 明显地变化，这公式不能代表精确的蒸气压数据。因此经常增加一项，以便获得一个改进的经验公式，

$$\ln P = A - \frac{B}{T} - C \ln T \tag{8.28}$$

表 8.2 列出若干适合此公式的蒸气压数据。

8.9 标准态和化学反应中 Gibbs 自由能的变化

焓数据的标准国际惯例在第 6 章中已提出。Gibbs 自由能记录值的惯例是相似的。对于纯物质的标准态定义如下：

1. 气体，在 $P^\circ = 101.32\text{kPa}$ 时的理想气体；
2. 液体，在 P° 时的纯液体；
3. 固体，在 P° 时处于最稳定晶体结构的固体。

热力学第三定律确定了所有物质的熵 S 的标准，因此我们能规定 0K 时 $S_0^\circ = 0$。对于 G 和 H 没有相似的规定，他们的零点值不能用任何物理测定方法固定。因此，我们可以自由采用国际上同意的标准惯例，规定元素的标准焓在 298.15K 时等于零。$H^\circ(298.15\ \text{K}) = 0$.既然我们已经固定了 H° 和 S° 两者，对于元素我们就不再能自由地选择任意的G°，而必须从式 $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ 计算所研究的各个温度的 G°，包括 298.15K 的 G°。

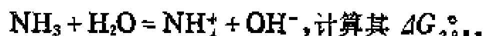
化合物的标准生成 Gibbs 自由能 ΔG_f° 是元素生成该化合物反应的 ΔG°，其中所有反应物和产物均处于它们的标准状态。例如，S(正交晶体)$+3\,F_2 = SF_6$；F_2 和 SF_6 为$P^\circ = 101.32$ kPa 的气体.$\Delta G_f^\circ = G^\circ(SF_6) - G^\circ(S,\text{正交}) - 3G^\circ(F_2)$；$\Delta G_f^\circ(298.15\ \text{K}) = -893.2\ \text{kJmol}^{-1}$.$\Delta G^\circ$ 值通常由 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$确定，其中 ΔH°用量热法测量，ΔS° 或由热容测量（第三定律熵）或由光谱数据用统计热力学计算。

许多化合物的标准（生成）Gibbs 自由能列于表 $A.2$，它以国家标准局的出版物为基础。由这些 ΔG_f° 值，人们可以确定大量化学反应的 ΔG_r°。

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ\ (\text{产物}) - \Delta G_f^\circ\ (\text{反应物}) = \sum \nu_i \Delta G_{f\ i}^\circ \tag{8.29}$$

式中 ν_i 是反应式的化学计量系数。元素不是由任何化学反应所生成的，因此元素在任一特定温度处于其平衡处态时，其 ΔG_f° 当然恒为零。

例 8.5 对于在稀水溶液中的反应：



$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$，计算其 ΔG_{298}°.

从式(8.29)和表 $A.1$、$A.3$，

$\Delta G_{298}^\circ = -79.5 - 157.3 - (-26.6) - (-237.0)\ \text{kJmol}^{-1} = 26.8\ \text{kJmol}^{-1}$

Gibbs 函数与温度的关系通常可用某些稍为不同的形式列表，如表 $A.2$. 函数$(G^\circ - H_0^\circ)/T$ 对不同的 T 值列表。这函数给出 T 时的标准 Gibbs 函数与 0K 时标准焓的关系。用 T 除，使$(G^\circ - H_0^\circ)/T$ 随 T 变化较 G° 本身随 T变化慢。因而，当人们需要表中没有列出的某温度 T 时的 $G^\circ - H_0^\circ$ 值时，较容易由内插法获得。函数 $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ 也能用将在第 12 章中介绍的统计方法计算。当我们用这函数来计算某一化学反应的 ΔG° 时，我们也需要知道 ΔH_0°，即 0K时反应的焓。正如在 6.20 节所阐明的，ΔH_0° 能从热化学的和热容

的数据获得。

例 8.6 1mol N_2 气 1000 K 时标准 Gibbs 自由能是多少?

从表 A.3，$(G^\circ - H_0^\circ)/T = -197.9\ \mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$，因此在 1000 K，$G^\circ - H_0^\circ = -197900\ \mathrm{Jmol^{-1}}$。从表知，$H_0^\circ = -8670\ \mathrm{Jmol^{-1}}$，因此。$G_{1000}^\circ(N_2) = -206600\mathrm{Jmol^{-1}}$。

8.10 理想气体的 Gibbs 自由能

从式(8.16)，$dG = VdP - SdT$。恒温时，$dT = 0$ 和 $dG = VdP$。对于理想气体，$V = nRT/P$，那么 $dG = nRTdP/P = nRT\ln P$。
积分，

$$G = nRT\ln P + \text{常数} \tag{8.30}$$

当 $P = P^\circ$，即为标准压力 101.32 k Pa时，$G = G^\circ$，从式(8.30)$G^\circ = nRT\ln P^\circ + \text{常数}$，或常数$= G^\circ - nRT\ln P^\circ$。将常数代入式(8.30)得:

$$G = nRT\ln P + G^\circ - nRT\ln P^\circ = G^\circ - nRT\ln\frac{P}{P^\circ} \tag{8.31}$$

例 8.7 将 N_2 作为理想气体，在 1000K 和 $P = 800$ kPa 时，其 Gibbs 自由能是多少?

从例 8.6，$G_{1000}^\circ(N_2) = -206600\mathrm{Jmol^{-1}}$。再从式(8.31)，$G = -206600\ \mathrm{Jmol^{-1}} + (8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})(1000\ \mathrm{K})\ \ln\frac{800}{101.32} = -206\,600 + 17\,200 = -189\,400\ \mathrm{Jmol^{-1}}$

对于理想气体的混合物，当 Dalton 分压定律有效时，只要用混合物中气体 i 的分压 P^i 来代替式中的 P，则式(8.31)是有效的。那么在理想气体混合物中，对于 1mol 的气体 i

$$G_i = G_i^\circ + RT\ln\frac{P_i}{P^\circ} \tag{8.32}$$

记住任何热力学函数(例如 G)的下标 i 这个标志表示每单位物质之量(SI 单位，为每摩尔)。

8.11 Gibbs 函数与反应程度的关系

让我们用一个实例来回顾在 1.8 节讲述的反应程度的概念。

例 8.8 按照反应 $S_8 + 24\ Cl_2 \rightarrow 8\ SCl_6$，100 gCl_2转化成 SCl_6。反应程度 ξ 是多少?

100gCl_2 是100g/70.90gmol^{-1} = 1.410mol。反应程度是

$$\xi = \frac{\Delta n(Cl_2)}{\gamma(Cl_2)} = \frac{-1.410\ \mathrm{mol}}{-24} = 0.0588\ \mathrm{mol}$$

为了计算反应程度，我们必须确定一个特定反应方程式。对于反应$\frac{1}{8}S_8 + 3\ Cl_2 = SCl_6$ 其反应程度将是多少? 在此情况下，100gCl_2 转化，则 $\xi = -1.410\mathrm{mol}/-3 = 0.470\mathrm{mol}$。

在任何封闭的物理化学体系中维持恒 T 和恒 P 时，Gibbs 函数 G 决定变化的方向和平衡的位置。在这体系中使 G 减小的任何变化是热力学上可能的，而使这体系的 G 增加的任何变化是不可能的。若一个体系处于这样的状态，当它遭受一特定的强制而不发生使 Gibbs 自由能 G 降低的变化，这样的状态定义为平衡状态。在恒 T 和 P 时 G 函数极小的

状态被定义为平衡状态。

研究一个体系发生化学反应时 G 函数的行为是有意义的。我们考虑一个 $T=1000\ K$ 和 $P^\circ=101.32\ kPa$ 的反应器。在体系的初始状态时反应器中含有1摩尔 H_2 和1摩尔 I_2 气体。这些气体可以发生反应，$H_2+I_2=2HI$。注意这反应发生时不伴随压力变化。

让我们首先计算在初始条件时体系的 G 值，这时尚未发生反应，因此 $\xi=0$。从表 A.2，在 1000 K 时。

$$G^\circ_{1000}(H_2)=-137.0\ kJmol^{-1}$$

$$G^\circ_{1000}(I_2)=-203.9\ kJmol^{-1}$$

$$G^\circ_{1000}(HI)=-184.9\ kJmol^{-1}$$

我们假设这些气体的行为是理想的。这样 H_2 和 I_2 的初始分压均为 $0.5\times101.32=50.66$ kPa。因此，从式(8.32)，

$$G_{1000}(H_2)=G^\circ+RT\ln\frac{P}{P^\circ}=-137.0+(8.314\times10^{-3})(1000)\ln\frac{1}{2}$$

$$=-137.0-5.8=-142.8\ kJmol^{-1}$$

$$G_{1000}(I_2)=-203.9-5.8=-209.7\ kJmol^{-1}$$

因为各有 1 mol，所以对于反应体系有，

$$G(\xi=0)=-142.8+(-209.7)=-352.5\ kJ$$

现在，让我们计算当反应发生程度 $\xi=0.2$ 时，体系的 G 值。这时体系含有

$$n(H_2)=0.8\ mol;\quad P(H_2)=\left(\frac{0.8}{2.0}\right)(101.32)\ kPa$$

$$n(I_2)=0.8\ mol;\quad P(I_2)=\left(\frac{0.8}{2.0}\right)(101.32)\ kPa$$

$$n(HI)=0.4\ mol;\quad P(HI)=\left(\frac{0.4}{2.0}\right)(101.32)\ kPa$$

对应的 Gibbs 自由能为

$$G(H_2)=-137.0+(8.314\times10^{-3})(10^3)\ln\frac{0.8}{2.0}=-144.6\ kJ$$

$$G(I_2)=-203.9-7.6=-211.5\ kJ$$

$$G(HI)=-184.9+(8.314\times10^{-3})(10^3)\ln\frac{0.4}{2.0}=-198.3\ kJ$$

因此，对于体系有，

$$G(\xi=0.2)=0.8(-144.6)+0.8(-211.5)+0.4(-198.3)$$

$$=-364.2\ kJ$$

在其他 ξ 值时可以用同样方法计算 G；；其结果绘于图 8.4。极小 $G(\xi)$ 是体系处于平衡状态时的 G 值。G 值的极小在 $G=-374.9\ kJ$，$\xi=0.735$ 处。这是反应程度的平衡值，它满足式(8.18)的平衡条件。在平衡时反应混合物的组成为

$$n_{平衡}(H_2)=0.265\ mol;\quad P_{平衡}(H_2)=(0.133)(101.32)\ kPa$$

$$n_{平衡}(I_2)=0.265\ mol;\quad P_{平衡}(I_2)=(0.133)(101.32)\ kPa$$

$$n_{平衡}(HI)=1.47\ mol;\quad P_{平衡}(HI)=(0.735)(101.32)\ kPa$$

在这平衡组成时反应的 $\Delta G=0$，即

$$\Delta G=0=2G(\mathrm{HI})-G(\mathrm{H_2})-G(\mathrm{I_2})$$

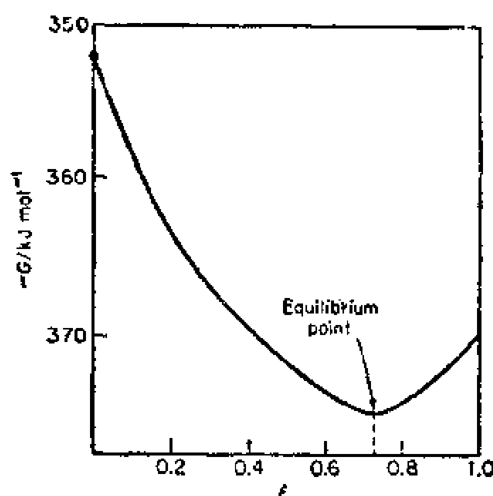


图 8.4 在 P° 和 1000K 反应，$H_2+I_2=2HI$ 的反应程度 ξ 与 Gibbs 自由能 G 的函数关系

8.12 平衡常数和 Gibbs 自由能

现在我们要推导一个重要的关联反应的标准自由能变化 ΔG° 和以分压表示的平衡常数 K_p 的关系式。对于反应通式 $a\,\mathrm{A}+b\,\mathrm{B}=c\,\mathrm{C}+d\,\mathrm{D}$，

$$\Delta G=dG_\mathrm{D}+cG_\mathrm{C}-aG_\mathrm{A}-bG_\mathrm{B}$$

采用式(8.32)的 G_i 表达式，得到

$$\Delta G=cG_\mathrm{C}^\circ+cRT\ln\frac{P_\mathrm{C}}{P^\circ}+dG_\mathrm{D}^\circ+dRT\ln\frac{P_\mathrm{D}}{P^\circ}-aG_\mathrm{A}^\circ-aRT\ln\frac{P_\mathrm{A}}{P^\circ}-bG_\mathrm{B}^\circ-bRT\ln\frac{P_\mathrm{B}}{P^\circ}$$

重排后，我们得到

$$\Delta G=\Delta G^\circ+RT\ln\frac{(P_\mathrm{C}/P^\circ)^c(P_\mathrm{D}/P^\circ)^d}{(P_\mathrm{A}/P^\circ)^a(P_\mathrm{B}/P^\circ)^b} \tag{8.33}$$

式中

$$\Delta G^\circ=cG_\mathrm{C}^\circ+dG_\mathrm{D}^\circ-aG_\mathrm{A}^\circ-bG_\mathrm{B}^\circ$$

当平衡时，$\Delta G=0$，于是

$$0=\Delta G^\circ+RT\ln\frac{(P_{\mathrm{C}\text{平衡}}/P^\circ)^c(P_{\mathrm{D}\text{平衡}}/P^\circ)^d}{(P_{\mathrm{A}\text{平衡}}/P^\circ)^a(P_{\mathrm{B}\text{平衡}}/P^\circ)^b} \tag{8.34}$$

现在，标准自由能变化 ΔG° 只是 T 的函数，因此式(8.34)中对数的主体表式也只是 T 的函数，它可以写成

$$K_p(T)=\frac{(P_{\mathrm{C}\text{平衡}}/P^\circ)^c(P_{\mathrm{D}\text{平衡}}/P^\circ)^d}{(P_{\mathrm{A}\text{平衡}}/P^\circ)^a(P_{\mathrm{B}\text{平衡}}/P^\circ)^b}=\frac{(P_{\mathrm{C}\text{平衡}})^c(P_{\mathrm{D}\text{平衡}})^d}{(P_{\mathrm{A}\text{平衡}})^a(P_{\mathrm{B}\text{平衡}})^b}(P^\circ)^{a+b-c-d} \tag{8.35}$$

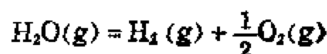
因此，式(8.34)变成

$$-\Delta G^\circ=RT\ln K_p \tag{8.36}$$

式(8.36)的推导是用热力学证明存在一个平衡常数。既然 ΔG° 只是温度的函数，它不依赖于式(8.35)中个别的分压值。无论个别的分压值如何变化，依赖于平衡时体系的组成，式(8.35)中 P_i 的结合一定是 $K_p(T)$，在恒 T 时是一个常数。式(8.36)不仅证明存在

一个平衡常数 K_p，而且给出从 ΔG° 数据计算 K_p 的明确表达式。

例 8.9 计算反应



$$H_2O(g)=H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

在2000 K 时的 ΔG° 和 K_p。

从表 A.2，在 2000K，

$$-\Delta(G^\circ-H_0^\circ)/T = 157.6+\frac{1}{2}(234.7)-223.1=51.85\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ-\Delta H_0^\circ=-(2000\text{K})(51.85\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})=-103700\,\text{Jmol}^{-1}$$

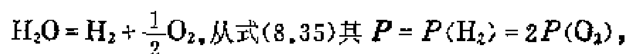
$\Delta H_0^\circ=238900\,\text{Jmol}^{-1}$.因此，$\Delta G^\circ=135200\,\text{Jmol}^{-1}$。

从式(8.36)，

$$K_p=-135200\,\text{Jmol}^{-1}/8.314\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}(2000\,\text{K})=-8.131$$

$$K_p=2.94\times10^{-4}$$

例 8.10 若压力为 200kPa 的蒸气通过 2000K 的炉管，在出口气流中氧的百分 比是多少?



$H_2O=H_2+\frac{1}{2}O_2$.从式(8.35)共 $P=P(H_2)=2P(O_2)$，

$$K_P=\frac{\sqrt{1/2}\,P^{3/2}}{P_{H_2O}}(P_a)^{-1/2}=2.94\times10^{-4}$$

H_2O 的分解很小，所以我们可以让 $P_{H_2O}\approx200$kPa.因此

$$P^{3/2}=\sqrt{2}(200)(2.94\times10^{-4})(101.3)^{1/2}=0.837$$

$$P=0.888\text{kPa}$$

nl，$\%O_2=\frac{0.888/2}{200}\times100=0.22$

8.13 Kp 的测定

原理上 K_p 的测定是很简单的，但是在某些情况下实验上却可能包含着许多困难。制备一个已知组成的气体混合物并使其在某实测的恒定温度 T_1 达到平衡。然后必须准确地测定处于平衡状态的反应混合物的组成。希望能分析反应器中混合物（温度为 T_1）的组成，但是这个步骤不是总能实现的。人们可以尝试将反应混合物快速冷却到很低的温度（例如，将石英反应器从红热的炉中投到冰水中）以熄灭反应。存在着这种可能性，在熄灭过程中，气体仍将有相当的反应，以致测定的平衡组成不是相应于 T_1，而是对应于某个较低的温度。若用一种适当的催化剂，人们可以使反应混合物在催化剂参与下达到平衡，然后迅速使催化剂与反应混合物分离，再进行分析。流动法常常是有效的。催化剂置于用电炉加热的反应管中，气体反应混合物通过反应管，流出的气体可以迅速冷却，在没有催化剂存在的情况下也就不会扰乱平衡。

在某些情况下反应在恒容下进行引起压力变化，例如，$SO_2+\frac{1}{2}O_2=SO_3$，当这个气体反应进行时反应器中的压力降低。若反应混合物的初始组成是已知的，测定平衡压力允许我们计算平衡组成。假设初始气体混合物含 $a$molSO_2 和 b molO_2。初始压力（对于理想

气体混合物）应该是 $P_1=(a+b)RT/V$。若平衡时生成 $x$molSO_3，则总的摩尔数是 $(a-x)+\left(b-\frac{1}{2}x\right)+x=a+b-\frac{1}{2}x$。平衡时压力 $P_2=\left(a+b-\frac{1}{2}x\right)RT/V$。因此初始压力和平衡压力之比为 $P_1/P_2=(a/+b)\left(a+b-\frac{1}{2}x\right)$.用这种方法测定了 x 则平衡常数能计算出.平衡时

$$n(SO_2)=a-x;\ n(O_2)=b-\frac{x}{2};\ n(SO_3)=x$$

因此

$$X(SO_2)=\frac{a-x}{a+b-\frac{x}{2}};\ X(O_2)=\frac{b-\frac{x}{2}}{a+b-\frac{x}{2}};\ X(SO_3)=\frac{x}{a+b-\frac{x}{2}}$$

在平衡混合物中每种气体的分压由 $P_i=X_iP$ 给出。
则

$$K_p=\frac{P(SO_3)}{P(SO_2)P^{1/2}(O_2)}(P^\circ)^{1/2}=\frac{X(SO_3)}{X(SO_2)X^{1/2}(O_2)}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^{1/2}$$

8.14 G 与 T 的关系

从式(8.16)直接得到 G 对 T 的依赖关系，如

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S \tag{8.37}$$

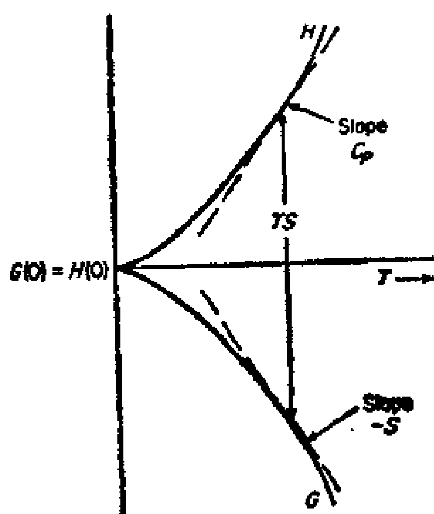


图 8.5 在等压下纯物质的 Gibbs 自由能 G 和焓 H 随 T 的变化。当 $T\to0$时极限斜率都是零，所以当 $T\to0$时 C_P 和 S都 $\to0$

图 8.5 表明 G 和 H 如何随 T 变化。

将式(8.5) $-S=(G-H)/T$代入式(8.37)，得到一个重要的方程

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=\frac{G-H}{T} \tag{8.38}$$

这是 Gibbs-Helmholtz 方程式的一种形式，现在

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p-\frac{G}{T^2}$$

将式(8.38)的 $(\partial G/\partial T)_p$ 代入上式，得到

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p=\frac{-H}{T^2} \tag{8.39}$$

当应用 ΔG° 于化学反应时，这些方程式特别有用，因为若我们知道某一个温度（如 298 K）的 ΔG° 和在一定温度范围的 ΔH°，这些方程允许我们计算不同温度时的 ΔG°。

例 8.11 计算 500K 时反应



$CaCl_2(c)+2H_2O(g)=Ca(OH)_2(c)+2HCl(g)$ 的ΔG°。

从表 $A.1$

$\Delta G^\circ(298) = -898 - 2(95.3) - (-748) - 2(-228.6) = 116.6\text{kJmol}^{-1}$ 在此温度范围，我们取 ΔH° 为常数。从表 $A.1$，

$\Delta H^\circ(298) = -986 - 2(92.3) - (-796) - 2(-241.8) = 109\text{kJmol}^{-1}$ 从式(8.39)在恒 P 时

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta G^\circ/T) = \int_{T_1}^{T_2} -(\Delta H^\circ/T^2)dT$$

在 298 和 500K 之间积分，

$$\frac{\Delta G^\circ(500)}{500} = \frac{\Delta G^\circ(298)}{298} + \Delta H^\circ(298)\left[\frac{1}{500} - \frac{1}{298}\right]$$

$$\Delta G(500) = 500\left[\frac{116.6}{298} + 109\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

$$= 121\text{kJmol}^{-1}$$

不假设 ΔH° 是常数，而利用 Kirchhoff 方程式(6.27)和 C_P 数据而获得在此温度范围内的 $\Delta H^\circ(T)$，则更好。

8.15 Kp 与 T 的关系

我们已经有关联 K_p 和 ΔG° 的公式和计算 ΔG° 随 T 变化的公式。于是将这两个方程式联合起来获得平衡常数 K_p 随 T 变化的方程式就是一件简单的事情了。从式 (8.36) $\Delta G^\circ/T = -R\ln K_p$ 和式(8.39) $[\partial(\Delta G^\circ/T)/\partial T]_p = -\Delta H^\circ/T^2$，得

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \tag{8.40}$$

这就是 Van't Hoff 方程式。它表明若 $\Delta H^\circ > 0$ （吸热反应）则 K_p 随 T 增加，而若 $\Delta H^\circ < 0$ （放热反应）则 K_p 随 T 的增大而减小。

这些结果是 Le Chatelier 原理(1888)应用于温度影响化学平衡的实例。若反应是吸热的，增加温度使平衡移向产物一边，因而更多的热量反应体系吸收，于是倾向于阻碍初始 T 的上升。

假设 ΔH° 是常数，积分式(8.40)给出

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{常数} \tag{8.41}$$

这方程式指出，若在所考虑的 T 范围内 ΔH° 是常数，则 $\ln K_p$ 对 $1/T$ 作图是一条直线。一个例子是 $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ 如图 8.6 所示。

$$K_p = \frac{P(PCl_3)P(Cl_2)}{P(PCl_5)}\frac{1}{P^\circ}$$

直线的斜率 $-\Delta H^\circ/R = -11000$，和 $\Delta H^\circ = 91450\ \text{Jmol}^{-1}$

例 8.12 反应 $2NO_2 = N_2O_4$ 的 $\Delta G^\circ(298) = -4000\text{Jmol}^{-1}$ 和 $\Delta H^\circ(298) = -57000\ \text{Jmol}^{-1}$，计算 500K 时的 K_P。

在 298 K 从式(8.36)，$\ln K_P = -\Delta G^\circ/RT = 1.61$。将此值代入式(8.41)，我们得到 $\ln K_P = 57000/(8.314)(298) + \text{常数} = 1.61$，则常数 $= -21.4$。

因此对于这反应，$\ln K_P = (57000/RT) - 21.4$。在 500K 时

$$\ln K_P = \frac{57\,000}{(8.314)(500)} - 21.4 = -7.7$$

$$K_P = 4.5\times10^{-4}$$

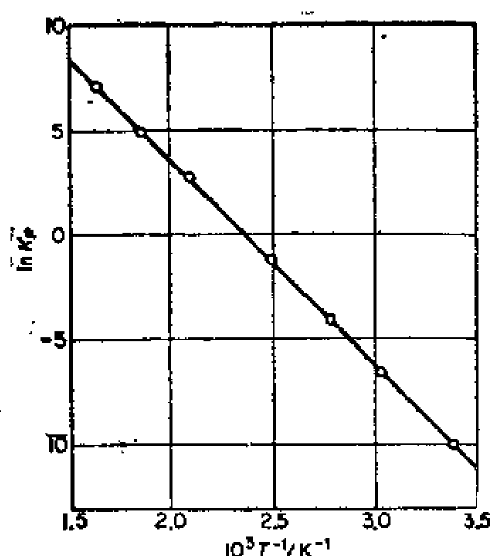


图 8.6 反应 $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ 的平衡常数，以 $\ln k_P$ 对 T^{-1} 作图

在较大的 T 范围内，我们不能将式(8.40)中的 ΔH° 看成常数。我们应该换用以 Kirchhoff 方程式为基础的式(6.29)。当用 ΔH° 的这个表达式代入式(8.40)时，得到(恒 P 时)

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{1}{RT^2}\left(\Delta H_0^\circ + AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3 + \cdots\right)$$

积分之，

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + A'\ln T + B'T + C'T^2 + \cdots + I \qquad (8.42)$$

若任何一个温度 T 时的 K_p 值是已知的，这或者由实验测定或者从 ΔG° 计算，则积分常数 I 的值可以获得。须要一个 ΔH° 的数值来确定 Kirchhoff 方程式的积分常数 ΔH_0° 的数值。因此，从反应物和产物的热容 C_p 的知识以及一个 ΔH° 和 ΔG°(或 K_p)的数值，人们能够计算任何温度时理想气体反应的平衡常数。

例 8.13 重要的气体反应 $CO + H_2O(g) = H_2 + CO_2$，建立一个如式(8.42)的方程式，并由此式计算 800K 时的 K_P。对于此反应 $K_P = P_{H_2}P_{CO_2}/P_{CO}P_{H_2O}$。

从表 $A.1$，298 K 时标准 Gibbs 自由能变化为

$\Delta G^\circ_{298} = -394.36 - (-228.59 - 137.15) = -28.62\text{kJmol}^{-1}$

这样

$\ln K_P(298) = \frac{28620}{298R} = 11.54$ 或 $K_P(298) = 10.3\times10^4$

从表 $A.1$ 的生成焓，

$\Delta H^\circ_{298} = -393.50 - (-241.83 - 110.41) = -41.26\ \text{kJ}$

对于这反应，从表 6.2 的热容得到

$$\Delta C_P = C_P(CO_2) + C_P(H_2) - C_P(CO) - C_P(H_2O) = -2.15 + 26.1\times10^{-3}T - 13.2\times10^{-6}T^2\text{JK}^{-1}$$

从式(6.28)，$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ - 2.15T + 13.1\times10^3T^2 - 4.40\times10^{-6}T^3$，将 $\Delta H^\circ = -41.26\ \text{kJ}$，$T = 298\text{K}$ 代入并解出 ΔH_0°，我们得到 $\Delta H_0^\circ = -41.67\text{kJ}$。然后平衡常数与温度依赖关系的式(8.42)变成

$$\ln K_P = \frac{41\,670}{RT} - \frac{2.15}{R}\ln T + \frac{13.1\times10^{-3}}{R}T - \frac{4.40\times10^{-6}}{2R}T^2 + I$$

将 298K 时的 $\ln K_P$ 值和 $R = 8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 代入，我们可以计算出积分常数 $I = -4.26$。现在任何温度的 K_P 都容易计算了。例如，800K 时，$\ln K_p = 1.73$，$K_p = 5.64$。

8.16 气-固反应

在气体与纯粹固体间的反应中，因为纯粹固相有固定的组成，所以平衡常数 K_p 中只出现气体的分压。例如，考虑用一氧化碳还原氧化镍的反



$$NiO(c)+CO(g)=Ni(c)+CC$$

平衡常数是 $K_p=(P_{CO_2})_{平衡}/(P_{CO})_{平衡}$

例8.14 已知反应 $NiO(c)+CO(g)=Ni(c)+CO_2(g)$的 $\Delta G^\circ(Jmol^{-1})=-20700-11.97T$。镍暴露在热的二氧化碳气流中。在 101.325kPa 压力下在什么温度平衡的气体产物中将含有 400 ppm（百万分之一）的一氧化碳？

因为$P_{CO} \ll P_{CO_2}$，

$$K_P=P_{CO_2}/P_{CO}=(400\times10^{-6})^{-1}=2500$$

$$\ln K_P=-\Delta G^\circ/RT=R^{-1}\left(\frac{20\,700}{T}+11.97\right)=7.82$$

$$T=390\,K$$

8.17 压力对平衡常数的影响

为了讨论气体反应中压力对平衡的影响，用 $P_i=X_iP$ 表示分压是方便的。其中 X_i 是组分 i 的摩尔分数，P 是总压力。式(8.35)对一般反应 K_P 的表达式变成，

$$K_P=\frac{(P_C/P^\circ)^c(P_D/P^\circ)^d}{(P_A/P^\circ)^a(P_B/P^\circ)^b}=\frac{X_C^cX_D^d}{X_A^aX_B^b}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{c+d-a-b}=K_X(P/P^\circ)^{\Delta\nu} \tag{8.43}$$

K_X 是以摩尔分数表示的平衡常数，

$$K_X=X_C^cX_D^d/X_A^aX_B^b \tag{8.44}$$

而 $\Delta\nu$是产物的化学计量系数之和减去反应物的该系数之和。

对于理想气体反应，K_P 与压力无关。而从式(8.44)可知，除非 $\Delta\nu=0$，K_X 将随压力而变化。在这种情况下平衡混合物的组成与压力有关。在反应中存在惰性（不反应的）气体的情况下，我们在计算反应物种的摩尔分数时必须包括它。

例8.15 已知反应 $N_2O_4=2NO_2$ 在 300K 时 $K_P=0.167$。计算 300K 时 N_2O_4 的离解分数 a，其中 (a)压力为 100kPa；(b) 压力为 400 kPa；(c)加 1mol Ar 到平衡混合物中而压力保持 100 kPa；(d)加 1mol Ar 到平衡混合物中而体积保持不变。

让我们取 1 mol N_2O_4 作为计算的基准。平衡时将有 $1-a$ mol N_2O_4 和 $2a$ mol NO_2。因此 $X(N_2O_4)=(1-a)/(1+a)$和 $X(NO_2)=2a/(1+a)$。式(8.43)变为：

(a) $0.167=\dfrac{[2a/(1+a)]^2}{(1-a)/(1+a)}\left(\dfrac{100}{101.3}\right)$

$\dfrac{4a^2}{1-a^2}=0.169$， $a=0.201$(在 100 kPa 时)

(b) $\dfrac{4a^2}{1-a^2}=0.0423$，$a=0.102$(在 400kPa 时)

(c) $0.167=\dfrac{[2a/(2+a)]^2}{(1-a)/(2+a)}\left(\dfrac{100}{101.3}\right)$

$$\frac{4a^2}{(1-a)(2+a)}=0.169，a=0.265(在 100 kPa时)$$

(d)在这种情况由于分压没有变化，所以和情况(a)的结果完全相同。

8.18 化学势

1875 年 Gibbs 引进了一个新的热力学函数，化学势 μ，它对于平衡理论和化学体系中某些速率过程的理论都是很重要的。

在随后的几章中我们常常使用化学势。正像物质从重力势高处向低处下落，和电荷从高电势向低电势移动，同样地，化学物质借助扩散转移和化学反应从高化学势处转到较低的化学势处。在等 T 和 P 时物理化学体系的基本推动力是沿化学势倾斜方向降低。在这节和下一节所讲述的一般平衡理论可能看来太抽象和朴素。在这些特性上该理论反映了 Gibbs 的思想。经历好多年，有多种尝试企图以另外的方式来表达化学热力学，但是最后仍回到 Gibbs 和他的化学势。

我们必须经常讨论各组分数量($n_A,n_B,n_C\cdots$) 变化的体系。换言之体系的化学组成是变化的。例如，在一封闭体系中可能发生化学反应，从而改变各 n_i；在一敞开体系中，各组分流动而通过体系的边界，从而改变 n_j。在所有这些情况下，体系的外延热力学状态函数是各组分量 n_j 的函数。这样 Gibbs 函数是 $G(T,P,n_j)$，其中 n_j 表示 $n_A,n_B,n_C\cdots$ 整个系列。Helmholtz 函数是 $A(T,V,n_j)$，热焓 $H(S,P,n_j)$ 和内能 $U(S,V,n_j)$。

这些函数的全微分表达式必须包含 dn_j 项。例如，

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j}dP+\sum_j\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}dn_j \tag{8.45}$$

表达式$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}$ 是在 T，P 和所有其他 $n_i(i\neq j)$保持不变时，G 对指定物质的量 n_j 的偏导数。例如，若只有二组分，A 和 B，则式(8.45)将是，

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_A,n_B}dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_A,n_B}dP+\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B}dn_A+\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A}dn_B \tag{8.46}$$

从恒组成的体系（即当所有的 $dn_j=0$）的式(8.16) $dG=-SdT+VdP$。因此式(8.45)变成

$$dG=-SdT+VdP+\sum_j\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}dn_j \tag{8.47}$$

我们从 $A(T,V,n_j)$用得到式(8.45)相同的论证，得到，

$$dA=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_j}dT+\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_j}dV+\sum_j\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_i}dn_j$$

从式(8.11)，则此式变成

$$dA=-SdT-PdV+\sum_j\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_i}dn_j \tag{8.48}$$

对于 $H(P,S,n_j)$和 $U(V,S,n_j)$可以得到相似的表达式，这里，每种状态函数都以其自然变量表出。

Gibbs 的化学势定义为：

$$\mu_j=\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_i}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{P,S,n_i}=\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{V,S,n_i} \tag{8.49}$$

我们将要来证实前面两个偏导数是等同的，而将另外两个的证明留作习题．从 $G=A+PV$，$dG=dA+PdV+VdP$．当将此 dG 代入式(8.47)时，我们得到

$$dA+PdV+VdP=-SdT+VdP+\sum_j\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}dn_j$$

$$dA=-PdV-SdT+\sum_j\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}dn_j$$

与式(8.48)比较，表明

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_i}=\mu_j \tag{8.50}$$

8.19 化学势和化学平衡

让我们来考虑恒 T 和 P 的体系．则式(8.47)变成

$$dG=\sum_j\mu_j dn_j \tag{8.51}$$

假设体系由物质 A、B、C、D 组成，并能够发生化学反应 $aA+bB=cC+dD$．在这种情况下，按照惯例产物项是正的和反应物项是负的，式(8.51)为

$$dG=\mu_C dn_C+\mu_D dn_D-\mu_A dn_A-\mu_B dn_B$$

反应程度 ξ 由式(1.6)引进，$dn_j=\nu_j d\xi$，其中 ν_j 是化学计量系数．因此式(8.51)可以写成

$$dG=\sum_j\nu_j\mu_j d\xi \tag{8.52}$$

对于这一典型反应，我们得

$$dG=\nu_C\mu_C d\xi+\nu_D\mu_D d\xi-\nu_A\mu_A d\xi-\nu_B\mu_B d\xi$$

现在让我们应用反应混合物在恒 T 和 P 已经达到平衡的条件．从式(8.17)、式(8.52)给出 $dG=0=\sum_j\nu_j\mu_j d\xi$，并除以 $d\xi$，我们得到

$$\sum_j\nu_j\mu_j=0 \tag{8.53}$$

这个平衡的普遍方程式在上述典型反应中变成

$$c\mu_C+d\mu_D-a\mu_A-b\mu_B=0 \tag{8.54}$$

这方程式为我们在第 12 章中推导平衡常数的重要统计公式提供了基础．

习　题

1．将 1 mol 理想气体在 300K 从 100k Pa 压缩到 1000kPa，计算 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG．

2．证明某气体具有状态方程 $PV=nRT$，则必满足 $(\partial U/\partial V)_T=0$．

3．在 $P=100$k Pa，$T=273$K 时，汞的摩尔体积为 14.73cm^3mol^{-1}，其压缩系数为 $\beta=3.88\times10^{-11}$ Pa^{-1}．假设在此温度范围 β 为常数，计算将汞从 100k Pa 压缩到 1000k Pa 的 ΔG_m．

4．在350K，CO_2 的摩尔体积 V_m 和膨胀系数 $\alpha=(1/V)(\partial V/\partial T)_P$ 为（见下页表）．

计算，G_m(350K，10MPa)－G_m(350K，1MPa)

S_m(350K，10MPa)－S_m(350K，1MPa)

H_m(350K,10MPa) − H_m(350K,1MPa)

P(MPa)	1	2	3	5	7	9	10
V_m(cm^3mol^{-1})	2823	1367	881	490	321	226	192
$10^3\alpha$(K^{-1})	3.17	3.53	3.95	5.04	6.64	9.03	10.7

5. 证明$(\partial H/\partial P)_T = V(1-\alpha T)$.计算 350 K 和 5 M Pa 时 CO_2 的$(\partial H/\partial p)_T$(参见习题 4).
6. 推导遵守 Van der Waals 状态方程式的气体的 Joule-Thomson 系数方程式 $\mu_{JT} = (\partial T/\partial P)_H$.
7. 汞被洒落在一间 25℃ 不通风的房间内。汞的蒸气压为 0.23Pa.在室内的大气中汞蒸气的百万分率的极大值是否超过安全极限 0.02 ppm?
8. 乙醚的蒸气压在 0℃ 时为133.3Pa。你考虑一个装置，它用一个在干冰温度(−78℃)的冷阱从流动的气体中捕集乙醚。假设为乙醚饱和的 N_2 气流以 $10Lmin^{-1}$ 的流速,100kPa 和 0℃ 进入冷阱.计算经 10h 流过冷阱损失的和冷阱中收集的乙醚量。在 0℃和 −78℃ 之间乙醚的 ΔH_v可以取作 $420Jg^{-1}$.
9. 假设 N_2 遵守 Van der Waals 状态方程式，计算在 200 K 的 N_2 经节流阀从 10^3kPa 膨胀到 10^2kPa 温度的变化。[Joule-Thomson 膨胀；假设 $\mu_{JT} = (\Delta T/\Delta P)_H$.]
10. 某气体遵守 Virial 方程式，$PV/nRT = 1 + B(T)n/V + C(T)n^2/V^2$,计算其内压$(\partial U/\partial V)_T$.
11. 假设 NH_3 的蒸气压能由表 8.2 的方程式精确地得到。
    (a) 在 260K 液化 NH_3 需要多少压力?
    (b) 在 230 K 和 260 K 液体 NH_3 的 ΔH_v 应该是多少?
    (c) 若在 Clapeyron 方程式(8.24)中 ΔH_v 为常数，由 230 K 和 260K 之间的蒸气压计算 ΔH_v 值。
12. 由下式给出 UF_6 的蒸气压(Pa):
    固体：$\log P^s = -3312T^{-1} - 5.33\log T + 28.97$
    液体：$\log P^l = -1502T^{-1} + 9.624$
    计算三相点(s,l,g)时的 T 和 P.
13. UCl_4 的固体和液体的蒸气压满足方程式
    $$\log(P/P^\circ) = A + B/T$$
    固体：$A = 10.43\pm0.10$,　　$B = -10412\pm82$K
    液体：$A = 7.24\pm0.13$,　　$B = -7649\pm121$ K
    计算(a)UCl_4(s)的熔点；(b)在熔点时 UCl_4(s)的 ΔH_f；(c)从蒸气压力参数中估计的误差，估计你的结果的误差。
14. 在 298K 和 101.3kPa 时金刚石的密度 ρ 为 $3.513gcm^{-3}$，石墨为 $2.260gcm^{-3}$.假设 ρ 和 $\Delta H^t = 1900Jmol^{-1}$ 与压力无关，估计在 298K 和 1300K 时在什么压力下金刚石和石墨将达到平衡。
15. 对于下列各过程，指出特定体系的 $\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta G$ 和 ΔA 中哪个等于零。
    (a) 理想气体通过节流阀绝热膨胀;
    (b) 非理想气体通过节流阀绝热膨胀;
    (c) 非理想气体经过卡诺循环;
    (d) 在热绝缘的弹中 H_2 和 O_2 反应生成 H_2O;

(e) 在100°C和101.325kPa液体水蒸发；

(f) 在恒T和恒P时，HCl和NaOH在水溶液中反应生成H_2O和NaCl。

16. CO_2固体的蒸气压在188K时为58.5kPa和198K时为135kPa。计算在$P^\circ=101.325$kPa时升华温度和ΔH(升华)。

17. Planck推导了沿着平衡P-T曲线，相转变焓ΔH_t随温度变化的方程式。〔注Kirchhoff方程式(6.26)只能应用于恒压下的变化〕

$$\frac{d(\Delta H_t)}{dT}=\Delta C_P+\frac{\Delta H_t}{T}-\Delta H_t(\partial \ln \Delta V/\partial T)_P$$

从下式开始推导Planck方程式

$$dH=(\partial H/\partial T)_P dT+(\partial H/\partial P)_T dP$$

18. 对于固体→气体或液体→气体的转变，证明Plank方程式可极近似地表示为$d(\Delta H_t)/dT\approx\Delta C_P$。

19. 纯金在1336K熔化和在3133K沸腾，$\Delta H_v(3133K)=343$KJmol^{-1}，$C_P(l)=29.3$JK^{-1}mol^{-1}。计算液态金从熔点到沸点的蒸气压并将所得结果用$\ln P$对T^{-1}作图。

20. 某大学生测定了一个有机化合物在一定温度范围内的蒸气压力并从Clapeyron方程式计算出$\Delta H_v=30.0$kJmol^{-1}。在温度读数方面有系统误差0.50K，这将引起ΔH_v的误差是多少？

21. 在冰的正常熔点$\alpha^l=-6.0\times10^{-5}$K^{-1}和$\alpha^s=11.0\times10^{-5}$K^{-1}。$\Delta H_f=5.983$kJmol^{-1}，$c_P^l=4.184$JK^{-1}g^{-1}，$c_P^s=2.02$ JK^{-1}g^{-1}，v(冰)$=1.093$cm^{3}g^{-1}，用Planck方程式计算$d(\Delta H_f)/dT$并将此正确值与由Kirchhoff方程式(6.26)所得值进行比较。

22. 从ΔG_f°(表A.1)，计算下列反应在298K时的ΔG°和K_P：


(a) $N_2O(g)+3H_2O(g)=2NH_3(g)+2O_2$


(b) $HCl(g)+NaBr(c)=NaCl(c)+HBr(g)$

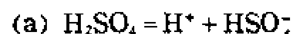

(c) $N_2O(g)+2Cu(c)=N_2(g)+Cu_2O(c)$


(d) $H_2O_2(l)+SO_2(g)=SO_3(g)+H_2O(l)$


(e) $NH_3(g)+CO(g)=HCN(g)+H_2O(g)$

23. 对于习题22的(c)和(d)反应，当反应程度$\xi=0.50$时ΔG_{298}是多少？

24. 从表A.3中的ΔG_f°(298K)，计算下列在稀水溶液中的反应的ΔG_{298}°：


(a) $H_2SO_4=H^++HSO_4^-$


(b) $Ag^++Cl^-=AgCl(c)$


(c) $3Ca^{2+}+2PO_4^{3-}=Ca_3(PO_4)_2(c)$

25. 在小的温度范围内ΔS°可以当作常数。估计习题22中反应的ΔG°(350K)(参见表A.1)。

26. 反应$\frac{1}{2}SnO_2(c)+H_2(g)=\frac{1}{2}Sn(l)+H_2O(g)$的平衡比$P_{H_2O}/P_{H_2}$为923K，1.66；973K，2.22；1023K，2.84；1073K，3.53。计算在1000K时反应的ΔG°，ΔH°和ΔS°。

27. 在装有氩气的激波管中将碘(I_2)蒸气突然加热到2000K。若I_2的分压为100Pa，计算在激波通过和总的压力恢复后I_2的离解程度。

28. 吸烟的游泳池服务员同时吸入CO和Cl_2。若反应$CO+Cl_2=COCl_2$发生在他们的肺里，他们将暴露于致死的光气(允许极限0.1ppm)，因此他们除了由于吸烟而丧失10年寿命之外，可能还遭受急性$COCl_2$中毒。从热力学的观点，这样增加的危险是可能的吗？假设分压$P_{CO}=101.325\times10^{-3}$Pa，$P_{Cl_2}=101.325\times10^{-3}$Pa(见表$A$.2)(RCT)

29. 反应$6CH_4=C_6H_6(g)+9H_2$，$\Delta H^\circ(298K)=531$KJmol^{-1}，$\Delta S^\circ(298K)=322$JK^{-1}mol^{-1}，$\Delta C_P=176-134\times10^{-3}T+16.0\times10^{-6}T^2$JK^{-1}mol。若其他反应可以忽略，这反应能适应于从甲烷合成苯吗？

30. 对于反应 $2SO_3(g) = 2SO_2(g) + O_2(g)$:

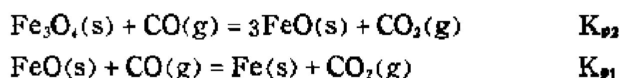
(a) 计算 298K 时的 $\Delta G°$ 和 K_P.

(b) 假设在 298 到 600K $\Delta H°$ 是常数，估计 600K 时的 $\Delta G°$ 和 K_P.

(c) 证明 $K_p = a^3P/(2+a)(1-a)^2$，式中 a 是 SO_3 的分解程度的分数。计算在 600 K 和 $P = 100$ kPa、 500kPa 时的 a.

31. 反应(环己烷→甲基环戊烷)$C_6H_{12}(g) \rightarrow C_5H_9CH_3(g)$ 测定了该反应平衡常数在一定的 T 范围内为 $\ln K_P = 4.814 - 2059/T$. 计算 1000K 时该反应的 $\Delta G°$、$\Delta S°$ 和 $\Delta H°$.

32. Eastman 给出下列连串反应的 K_p:



$Fe_3O_4(s) + CO(g) = 3FeO(s) + CO_2(g)$ $\qquad K_{p2}$

$FeO(s) + CO(g) = Fe(s) + CO_2(g)$ $\qquad K_{p1}$

T(K)	873	973	1073	1173
K_{P_1}	0.871	0.678	0.552	0.466
K_{P_2}	1.15	1.77	2.54	3.43

在什么温度时 FeO, Fe, Fe_3O_4), CO 和 CO_2 都能在平衡中共存? 在此点 P_{CO_2}/P_{CO} 比应该是多少? 若 T 升高，则哪个或哪些物质将消失?

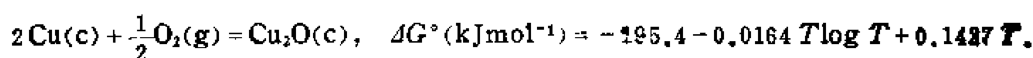
33. $HD(g) + H_2O(g) = H_2(g) + HDO(g)$，在 373K 时 $K_P = 2.6$，在天然氢中 HD 的百分比为 0.0298%. 你希望从在 373K 蒸气和氢的 50-50 混合气的连续平衡中将供应氢气中的 D 除去. 要求使 HD 降低到 0.003% 应该使用若干步? (假设 H_2、D_2 和 HD 恒处于平衡中.)

34. 对于 $Cl_2 = 2Cl$

T(K)	600	800	1000	1200
K_P	4.80×10^{-16}	1.04×10^{-12}	2.45×10^{-7}	2.38×10^{-5}

计算这反应的 $\Delta H°$(298K)和 Cl—Cl 键焓(见表 6.4)

35. 在实验室制备脱氧的氮气. 经常采用将钢瓶 N_2 通过热的铜屑:



$$2Cu(c) + \frac{1}{2}O_2(g) = Cu_2O(c), \quad \Delta G°(\text{kJmol}^{-1}) = -195.4 - 0.0164\,T\log T + 0.1427\,T.$$

当铜的温度为 600C 时，N_2 气中 O_2 的剩余浓度应该是多少? 为什么要加热铜?

第9章　理想溶液和稀溶液

地球上的生命很可能起源于水溶液，大多数生物化学反应发生在溶剂中或发生在细胞膜和细胞生活的水介质之间的界面上。另一方面，大多数有机合成反应在有机溶剂中进行。溶液理论在热力学这方面即在涉及宏观性质及它们间的关系方面，是发展得不错的。但从分子结构和分子间相互作用力来计算溶液性质的理论则仍处于相当初级的阶段。

本章中我们将首先讨论溶液的一般描述，然后展开理想溶液和稀溶液的方程式。在第10章中我们将讨论一些非理想溶液理论*。

9.1　组成的量度

表 9.1 总结了量度溶液组成的各种方法。

假设某溶液含有 n_A 摩尔的组分 A，n_B 摩尔的组分 B，n_C 摩尔的 C，等等。那么，A 的摩尔分数为

$$X_A=\frac{n_A}{n_A+n_B+n_C+\cdots}$$

表 9.1　溶液的组成

名　称	符号	定　义	通常的 SI 单位
质量摩尔浓度	m	单位溶剂质量中溶质的量	$\mathrm{molkg^{-1}}$
浓度	c	单位溶液体积中溶质的量	$\mathrm{moldm^{-3}}$
体积摩尔浓度	m'	单位溶剂体积中溶质的量	$\mathrm{moldm^{-3}}$
[质量]百分比浓度	%	在100单位溶液的质量中溶质的质量	无量纲
摩尔分数	X_A	A 组分的摩尔数被所有组分的摩尔总数除	无量纲

或，普遍式为，

$$X_j=n_j/\sum_j n_j \tag{9.1}$$

在溶液中组分 B 的浓度 c_B 是单位体积溶液中 B 的量，

$$c_B=n_B/V \tag{9.2}$$

严格说，浓度只有这意思，但是我们常常将这概念扩大到为一定体积溶液中粒子的数目 N，特别在讨论气体溶液时是这样。于是我们将谈到“数量浓度”，$C_B=N_B/V$，或“数量密度”。用非科学的语言，可以说，“溶液浓度是 10% 葡萄糖水溶液”，但我们将总是使用按式(9.2)定义的浓度。浓度 SI 单位是每立方米的摩尔数。在实际应用时常用每立方分米的摩尔数($\mathrm{mol/dm^3}$)。只有在使用这些单位时，c 称为摩尔浓度。

---

* J. H. Hildebrand, "A History of Solution Theory," *Ann. Rev. Phys. Chem.* 32, 1 (1981).

对于摩尔质量分别是 M_A 和 M_B 的两组分 A 和 B 的溶液，若溶液的密度为 ρ,则有

$$X_B = \frac{c_B M_A}{\rho + c_B(M_A - M_B)} \quad \text{[请证明此式]} \tag{9.3}$$

例 9.1 25℃20% 蔗糖水溶液中，蔗糖的浓度和摩尔分数是多少？溶液的密度为 $\rho = 1.0794\text{gcm}^{-3}$、

$M_A = 18.0\text{gmol}^{-1}$, $M_B = 342\text{gmol}^{-1}$.以 100g 溶液为基准：

浓度：$c_B = \frac{n_B}{100/\rho} = \frac{(20/342)10^3}{100/1.0794} = 0.631\text{moldm}^{-3}$

摩尔分数：$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{20/342}{20/342 + 80/18} = 0.0130$

溶液的浓度 c 与温度有关，这是因为从式(9.2)$c = n\rho/m$，式中 m 是质量，ρ 是溶液密度，而后者与温度有关。例如，5℃ 时例题 9.1 中溶液的密度是 $\rho = 1.0843\ \text{g/cm}^{-3}$，则蔗糖溶液的浓度应当是 0.634，而同一溶液在 25℃ 时浓度为 0.631moldm^{-3}。这种内在的 c 与 T 的依赖关系使 c 在某些理论分析中有用，但在实际应用中可能不方便。

溶液中组分 B 的质量摩尔浓度 m_B 定义为 B 的量除以另一组分（称为溶剂）的质量 m_A，

$$m_B = n_B/m_A = n_B/n_A M_A \tag{9.4}$$

式中 M_A 是 A 的摩尔质量。注意质量摩尔浓度与溶液的密度无关，因此不随 T 而改变。在 SI 制中质量摩尔浓度 m 的单位为 mol kg^{-1}。

对于二组分 A 和 B 的溶液，其中溶剂 A 具有摩尔质量 M_A，则质量摩尔浓度 m_B 与摩尔分数 X_B 之间的关系为：

$$X_B = \frac{m_B}{m_B + 1/M_A} \tag{9.5}$$

例 9.2 在例 9.1 中所述的蔗糖溶液的质量摩尔浓度是多少？

从式(9.5)

$$m_B = \frac{X_B}{(1 - X_B)M_A} = \frac{0.0130}{(0.987)(18.0 \times 10^{-3}\text{kgmol}^{-1})}$$

$$= 0.732\text{molkg}^{-1}$$

9.2 偏摩尔量——偏摩尔体积

溶液的平衡性质用状态的热力学函数来描述。外延函数如 V、U、S、G 和 H 等与溶液组成间的关系是什么？作为处理这一问题的例子，讨论体积 V。假定在 $T = 298.15$ K 和 $P^\circ = 101.32$ k Pa 条件下，我们有大量纯水和纯乙醇。在这些条件下水的密度 $\rho = 0.997\text{gcm}^{-3}$，乙醇的密度 $\rho = 0.785\ \text{g cm}^{-3}$。纯液体的摩尔体积为：

$$V^\circ_{水} = M_{水}/\rho_{水} = 18.0\text{gmol}^{-1}/0.997\text{gcm}^{-3} = 18.1\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$V^\circ_{乙醇} = M_{乙醇}/\rho_{乙醇} = 46.1\text{gmol}^{-1}/0.785\text{gcm}^{-3} = 58.7\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

其中 $M_{水}$ 和 $M_{乙醇}$分别为水和乙醇的摩尔质量。纯物质的任何外延状态函数的下标意指单位物质量(SI 制每 mol)的函数值。于是 V_j° 是纯物质 j 的摩尔体积。V_j° 是强度函数，不是外延函数。

若在25℃时我们加1 mol 水到大量水中，体积将增加18.1cm³.若我们加1/mol 乙醇到大量乙醇中，体积将增加58.7cm³. 但是若我们加1mol 乙醇到大量水中，则体积将增加54.2cm³；若加1/mol 水到大量乙醇中，则体积将增加14.1cm³. 这些体积的变化分别是乙醇在水中和水在乙醇中（在极稀时）的偏摩尔体积. 偏摩尔量是强度状态函数，在外延状态函数符号上用一个下标来表示这一点.

$$V_{乙醇}(X_{乙醇}\to 0)=54.2\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

（这是乙醇分子被水所包围时，1 mol 乙醇的体积.）

$$V_{水}(X_{水}^{\text{mol}}\to 0)=14.1\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

（这是水分子被乙醇所包围时，1 mol水的体积.）

偏摩尔体积与溶液的组成有关. 它们总能用下述方法定义. 一组分的偏摩尔体积是在恒T和P时，溶解1 mol 该物质到指定组成的很大量的溶液中时溶液体积的变化. 如果我们要测量乙醇在50mol% 的乙醇水溶液的偏摩尔体积，我们应当将1mol 乙醇加到很大量的50mol% 的溶液中.（"很大量"应该是任何组分摩尔体积的大约100倍.）图9.1表示乙醇和水的偏摩尔体积，在溶液的整个浓度范围内，即从$X_{乙醇}=0$到$X_{乙醇}=1$进行测量.

在任何溶液中组分A的偏摩尔体积V_A是在特定的P、T和组成时加入1 mol A 时溶液体积的增量. 因为V_A是在恒P、T和B的量n_B不变时，随着（加入）A的量n_A而改变的体积，其定义如：

$$V_A=(\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B} \tag{9.6}$$

偏摩尔体积是有用的，因为若我们知道它们的数值，就能计算任何特定组成溶液的摩尔体积. 在恒T和P时，A和B二元溶液的体积是n_A、n_B和$V(n_A,n_B)$的函数. 若A的增量dn_A和B的增量dn_B加入到溶液中，则体积的增加由V的全微分给出，

$$dV=(\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B}dn_A+(\partial V/\partial n_B)_{T,P,n_A}dn_B \tag{9.7}$$

从式(9.6)

$$dV=V_A dn_A+V_B dn_B \tag{9.8}$$

可以积分这一表达式，在物理上相当于不改变组成时增加的溶液体积，因此V_A和V_B保持为常数. 结果是

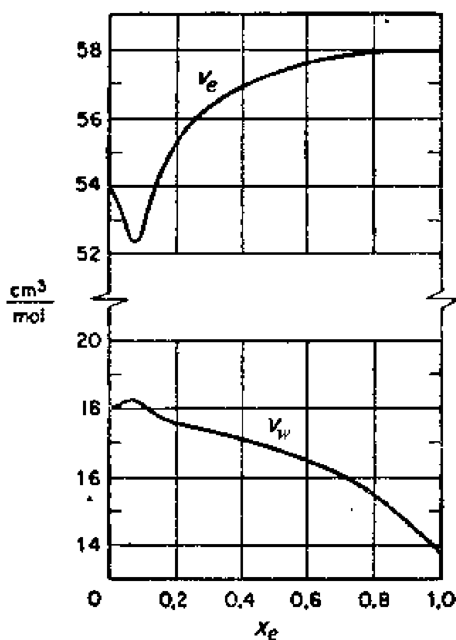


图9.1 在20°C溶液中水和乙醇的偏尔体积：V_w(水)，V_e(乙醇) X_e(乙醇的摩尔分数)

$$V=n_A V_A+n_B V_B \tag{9.9}$$

这方程式告诉我们，溶液的体积等于A的量乘A的偏摩尔体积加上B的量乘其偏摩尔体积.

例9.3 从图9.1的数据，计算25°C时含有严格10 mol 乙醇和6 mol 水的溶液的体积。10 mol 乙醇和6 mol 水混合时体积改变是多少？

在溶液中乙醇的摩尔分数 $X_e = 10/16 = 0.625$.从式(9.9)溶液的最后体积为

$$V = n_e V_e + n_W V_W = (10)(57.6) + 6(16.5) = 675\text{cm}^3$$

在混合前液体的体积为 $10(58.7)+6(18.1)=696\text{cm}^3$. 体积改变等于最后体积减去最初体积，$\Delta V = -21\text{cm}^3$

n_j 和 V_j 二者都允许改变时式(9.9)的全微分为

$$dV = n_A dV_A + V_A dn_A + n_B dV_B + V_B dn_B \tag{9.10}$$

因为式(9.8)和式(9.10)二者都要满足，因此必定有

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0 \tag{9.11}$$

这是 Gibbs-Duhem 方程式的一个例子。它也可以写成，

$$dV_A = -\frac{n_B}{n_A}\, dV_B = \frac{X_B}{X_B - 1}\, dV_B \tag{9.12}$$

这个有用的方程式允许我们计算二元溶液中某一偏摩尔体积 V_A，若我们知道作为组成函数的另一偏摩尔体积，$V_B(X_B)$。从式(9.12)

$$V_A(X_B) = \int_0^{X_B} \frac{X'_B}{X'_B - 1} \frac{dV_B}{dX'_B}\, dX'_B \tag{9.13}$$

例9.4 在 298 K 时 K_2SO_4 水溶液的偏摩尔体积由 $V_2(\text{cm}^3) = 32.280 + 18.216m^{1/2}$ 给出，式中 m 是 K_2SO_4 的质量摩尔浓度. 利用 Gibbs-Duhem 关系式获得水在溶液中的偏摩尔体积 V_1 的公式. 在 298K 时纯水的摩尔体积 $V_1^\circ = 18.070\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

从式(9.12), $dV_1 = -(n_2/n_1)dV_2$; $dV_2 = (9.108\, m^{-1/2})dm$.

当 $n_2 = m$, $n_1 = 10^3/M_1$.则

$$dV_1 = -(mM_1/1000)(9.108m^{-1/2})dm$$

$$V_1 = -\frac{M_1}{1000}\int 9.108\, m^{1/2} dm + C = -\frac{M_1}{1000}(6.072m^{3/2}) + C$$

当 $m = 0$，$V_1^\circ = C = 18.070$.于是 $V_1 = 18.070 - 0.1094m^{3/2}$.例如当 $m = 2.000\text{mol/kg}$，$V_1 = 17.760\text{cm}^3$,

9.3 其他偏摩尔量

我们用偏摩尔体积表述了一种偏摩尔函数，但所有其他偏摩尔函数都有相似的方程式。偏摩尔 Gibbs 函数是化学势，

$$\mu_A = (\partial G/\partial n_A)_{T,P,n_B} \tag{9.14}$$

偏摩尔焓为

$$H_A = (\partial H/\partial n_A)_{T,P,n_A} \tag{9.15}$$

H_A 和 H_B 常用来计算当组分混合形成溶液时的焓变化. 例如，对 A 和 B 的溶液.

$$\Delta H\ (\text{溶液}) = H\ (\text{溶液}) - H\ (\text{各组分})$$

$$\begin{aligned}\Delta H\ (\text{溶液}) &= n_A H_A + n_B H_B - n_A H_A^\circ - n_B H_B^\circ \\ &= n_A(H_A - H_A^\circ) + n_B(H_B - H_B^\circ)\end{aligned} \tag{9.16}$$

在前几章推导的所有热力学关系也都能应用于偏摩尔函数，例如，

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P = -S_A \tag{9.17}$$

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial P}\right)_T=\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T=V_A \tag{9.18}$$

9.4 偏摩尔量的测量

让我们再以体积为例子。由式(9.6)定义的偏摩尔体积 V_A 等于，以溶液体积对 A 的质量摩尔浓度 m_A 作图所得到曲线的斜率。这一结论是因为 m_A 就是 B 组分质量恒定，即 1 kg 时 A 的量 n_A。用这种斜率法求的偏摩尔量相当不精确，但作为快速勘测则是方便的。

一般地讲截距法更好。定义一个称为溶液平均摩尔体积的量 $\overline{V}_m$，它是溶液的体积除以组分的总摩尔数。对于二元溶液 $\overline{V}_m=V/(n_A+n_B)$。于是 $V=\overline{V}_m(n_A+n_B)$，并且

$$V_A=\left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{n_B}=\overline{V}_m+(n_A+n_B)\left(\frac{\partial \overline{V}_m}{\partial n_A}\right)_{n_B} \tag{9.19}$$

现在，对 n_A 的导数转变成对摩尔分数 X_B 的导数，

$$\left(\frac{\partial \overline{V}_m}{\partial n_A}\right)_{n_B}=\frac{d\overline{V}_m}{dX_B}\left(\frac{\partial X_B}{\partial n_A}\right)_{n_B}$$

因为 $X_B=n_B/(n_A+n_B)$，$(\partial X_B/\partial n_A)_{n_B}=-n_B/(n_A+n_B)^2$，于是式(9.19)变成

$$V_A=\overline{V}_m-\frac{n_B}{n_A+n_B}\frac{d\overline{V}_m}{dX_B}$$

$$\overline{V}_m=X_B\frac{d\overline{V}_m}{dX_B}-V_A \tag{9.20}$$

这方程式的应用描述在图 9.2 中，该图是以平均摩尔体积 $\overline{V}_m$ 对摩尔分数 X_B 作图。(直线的标准斜率-截距式为：$y=mx+b$。)画曲线上 P 点(对应于一定的摩尔分数 X_B)的切线 S_1S_2。在 $X_B\to 0$ 上的截距 O_1S_1 是 V_A，就是在指定组成 X_B 时 A 的偏摩尔体积。很容易证明在另一个轴上的截距 O_2S_2 是 B 的偏摩尔体积 V_B。[请证明这一点。]

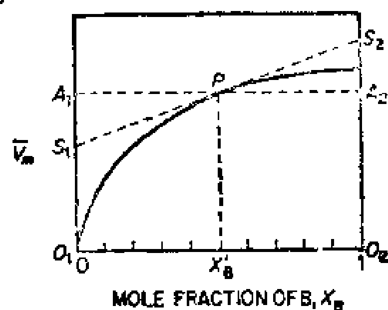


图 9.2 用截距法求偏摩尔体积。虚线 S_1S_2 是 $\overline{V}_m$ 作为 X_B 的函数的曲线在特定摩尔分数 X'_B 处的切线。截距 O_1S_1 是在 X'_B 时 A 的偏摩尔体积 V_A，截距 O_2S_2 是 B 的偏摩尔体积 V_B

9.5 理想溶液——Raoult定律

在溶液理论中，最重要的可观测的量是在溶液上面某一组分的蒸气压。这蒸气压是某给定物种从溶液中逸出到蒸气相中的倾向的量度。某组分从溶液中逸出的倾向直接指示其在溶液内的化学势。化学势越低蒸气压越低。通过研究逸出倾向，或蒸气分压与温度、压力和浓度间的函数关系，我们获得溶液的热力学描述。(但是，由于蒸气不是理想气体这一事实，确切地说，我们需要考虑蒸气分压的小的校正。)

在气体热力学中，理想气体的概念起了重要的作用。对许多有实用意义的情况，用理想气体近似作恰当处理。再用比较这些情况和理想情况的差别来描述体系偏离理想的程

度。寻找某些相似的概念作为溶液理论的指导应该是有用的，幸运地，这样做是可能的。在气体中理想性隐示完全不存在内聚力。在溶液中理想性则由内聚力完全均匀来定义。在理想的二组分溶液中，对于两个组分A和B，在A和B、B和B以及A和A之间的分子间作用力都相同。

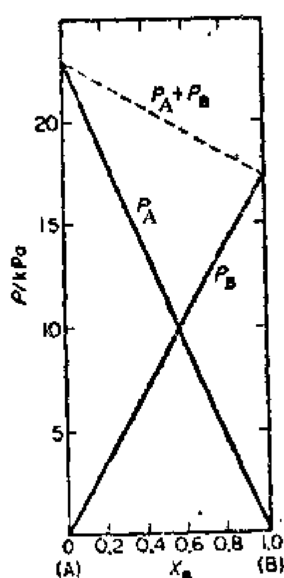


图9.3 在85°C $C_2H_4Br_2$(A)+$C_2H_6Br_2$(B)体系的蒸气压严密遵守Raoult定律

对于理想溶液，A变成蒸气的倾向是正比于溶液中A的摩尔分数X_A：

$$P_A=k'X_A \tag{9.21}$$

式中k'是比例常数。当$X_A=1$，$P_A=P_A^\circ$，P_A°是纯A的蒸气压。于是式(9.21)变成

$$P_A=X_AP_A^\circ \tag{9.22}$$

1886年Raoult报道了有关某些溶液中组分分压的数据，严密地遵守式(9.21)，因此称该式为*Raoult定律*。遵守Raoult定律的溶液定义为理想溶液。

溴化乙烯+溴化丙烯体系的蒸气压画于图9.3中。实验结果几乎与由式(9.22)预言的理论曲线重合。在这个例子中，与Raoult定律的符合是极好的。但是，发现在整个浓度范围如此严密地遵守Raoult定律的溶液并不普遍。理想性要求两种不同组分分子间力是均匀的，这只有在两种组分的化学性质非常相似时才能达到。

若组分B加入到纯A中使蒸气压降低，式(9.22)可以用一个专门术语相对蒸气压力降低来写出，

$$\frac{P_A^\circ-P_A}{P_A^\circ}=1-X_A=X_B \tag{9.23}$$

这种形式的方程式特别适用于非挥发性溶质溶解在挥发性溶剂中的溶液，有时可以用它来测定溶质的摩尔质量。

例9.5 在293 K时CS_2的蒸气压为11.386k Pa。当2.000 g硫溶解到100.0 g CS_2中，蒸气压降到11.319 k Pa。计算硫在溶液中的摩尔质量。

从式(9.23)，

$$X_B=\frac{2.000/M_B}{2.000/M_B+100.0/76.13}=\frac{11.386-11.319}{11.386}=0.00588$$

$M_B=257$。这相当于在CS_2溶液中硫分子的化学式为S_8。

9.6 理想溶液的热力学

式(8.19)表明纯物质A在两相a和b之间平衡，在某特定T和P时，要求$G_A^a=G_A^b$。在溶液中二组分的场合，用化学势μ_A和μ_B来写平衡条件。对于溶液和其蒸气之间的平衡，

$$\mu_A=\mu_A^g,\quad \mu_B=\mu_B^g \tag{9.24}$$

若蒸气是理想气体的理想混合物，从式(8.31)我们得到，

$$\mu_A^g=\mu_A^\circ+RT\ln P_A/P^\circ,\quad \mu_B^g=\mu_B^\circ+RT\ln P_B/P^\circ \tag{9.25}$$

式中 μ_A° 和 μ_B° 是在标准状态下的化学势，P_A 和 P_B 分别是 A 和 B 在溶液上面的蒸气压。从 Raoult 定律 $P_A=X_AP_A^\circ$ 和 $P_B=X_BP_B^\circ$，所以式(9.24)和式(9.25)产生，

$$\mu_A=\mu_A^\circ+RT\ln P_A^\circ/P^\circ+RT\ln X_A$$

$$\mu_B=\mu_B^\circ+RT\ln P_B^\circ/P^\circ+RT\ln X_B \tag{9.26}$$

在任何特定温度和压力时，P_A° 和 P_B° 是纯组分 A 和 B 的具有确定数值的蒸气压。因此我们可以将式(9.26)中的头两项结合起来如 $\mu_A^\circ+RT\ln P_A^\circ/P^\circ=\mu_A^\circ(T)$，所以

$$\mu_A=\mu_A^\circ(T)+RT\ln X_A \tag{9.27}$$

注意$\mu_A^\circ(T)$是当 $X_A=1$ 时 μ_A 的数值，或换言之，是在 P° 和特定温度下纯液体 A 的化学势。在理想溶液中对于每个组分 A,B,C…都有与式(9.27)相同的方程式。它是理想溶液的基本热力学定义。

当几种组分混合成理想溶液时，没有混合 ΔV 也没有混合 ΔH.换言之，在理想溶液中，各组分的偏摩尔体积等于纯组分摩尔体积；$V_j=V_j^\circ$；偏摩尔焓等于纯组分的摩尔焓 $H_j=H_j^\circ$.这些结果与理想溶液中分子间力是均匀的这一事实是一致的。一个A 分子不论是完全被 B 所包围、部分被 B 和部分被 A 或是完全被其他 A 分子所包围、A 分子所经受的分子间的吸引力或排斥力都相同。所以，如果闭上眼睛，就无法区别理想溶液中，一个分子邻近的是哪些分子。

几种组分混合成理想溶液的熵变是与在 7.11 节中分子混合成理想气体时所获得的表达式相同。每摩尔的混合熵为：

$$\Delta S_m=-R\Sigma X_i\ln X_i \tag{9.28}$$

在理想溶液中，混合熵是纯粹统计的，没有由于混合影响液体结构而引起 ΔS；尽管在非理想溶液中将发生这种影响。

因为几种组分混合成理想溶液的 $\Delta H_m=0$，则每摩尔溶液的混合自由能 $\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m=RT\sum X_i\ln X_i$。生成 1 mol 理想溶液的热力学量总结在图 9.4 中。

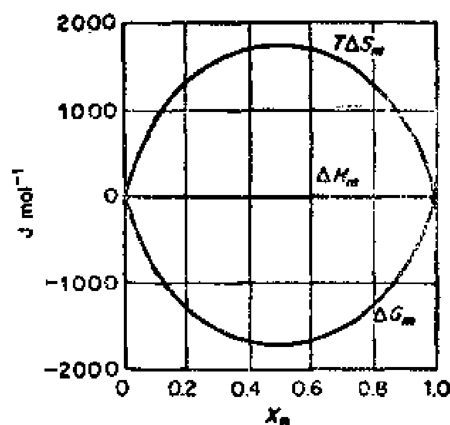


图 9.4 混合纯物质 A 和 B 生成一摩尔 B 的摩尔分数为 X_B 的理想溶液的热力学量，$T\Delta S_m$、ΔH_m 和 ΔG_m

9.7 气体在液体中的溶解度——Henry 定律

考虑一个溶液，它由称为溶质的组分 B 溶解在溶剂A 中，若溶液足够稀，最后达到下述条件：在溶液中每个 B 分子完全被组分A所包围。于是溶质 B 处在均匀的环境中，尽管由 A 和 B 生成的溶液在较高浓度时可能远非理想的。在这样非常稀的溶液中，B 从均匀环境逸出的倾向正比于它的摩尔分数，但是比例常数k_H 不再是如理想溶液的式(9.22)中那样是 P_B° 了。我们可以写

$$P_B=k_HX_B \text{ 或 } X_B=P_B/k_H \tag{9.29}$$

1803 年 Henry 根据广泛测定气体在液体中的溶解度(X_B)和压力(P_B)的关系，建立了这个公式。但是，Henry 定律并不局限于气液体系，各种类别的相当稀的溶液以及所有极端稀释的溶液都遵循 Henry 定律。对于离解的溶质，如电解质，Henry 定律的形式将在(10.

12)节讨论。

若干气体在广大的压力范围在水中的溶解度数据示于图 9.5.若严格遵守 Henry 定律，这些溶解度曲线应当都是直线。实际上，H_2、He 和 N_2 的曲线直到约 10^7 Pa 都简直是线性的，但是对于 O_2 甚至在此范围内我们就能看出对线性的偏离。

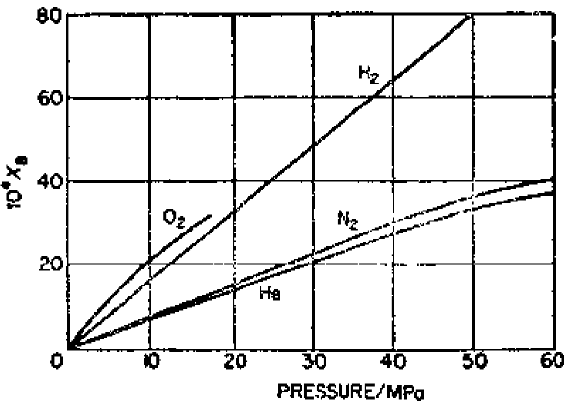


图 9.5 在 298.15 K 若干气体在水中的溶解度与压力的函数关系

例 9.6 潜水员降到 200m 深处，潜水衣中充满相同压力的 4%O_2-96%He。按 Henry 定律，在潜水员身体组织中 He 的平衡摩尔分数应当是多少？若他遭到突然减压，每 cm^3 组织应该释放出的气体体积应当是多少？

在 200 m 深处压力是(200m)(10^3kgm^{-3})(9.81ms^{-2}) = 1.96×10^6 Pa。从图9.5，He在水中的Henry定律常数是 1.52×10^{10} Pa。因此从式 (9.29)，$X_B = 0.96\times1.96\times10^6\text{Pa}/1.52\times10^{10}\text{Pa} = 1.24\times10^{-4}$。在大气压下，$X_B = 0.96\times101.3\times10^3\text{Pa}/1.52\times10^{10}\text{Pa} = 0.64\times10^{-5}$。假设人体组织实际上是水，1cm^3 H_2O 等于1/18 mol，所以释放出 1.18×10^{-4}(1/18)molHe，在 STP 时将为 0.15cm^3。在人体组织中突然释放这样多的 He，可以引起致命的"沉箱病"发作。

9.8 麻醉的机理

在医学生理学中，最吸引人的问题之一是由气体产生麻醉作用的机理。许多麻醉剂，诸如氪和氙，是化学惰性的，事实上，所有气体在压力足够高时都有麻醉效果。Jacques Cousteau 在《寂静的世界》中作出的值得纪念的报道是关于在极度的深海处显示的氮麻醉作用，这曾经夺去不止一个潜水员的生命。惰性气体的麻醉作用不应该和减压疾病（沉

表 9.2 老鼠的麻醉压力（正反射）

编号	气体	压力 (kPa)	编号	气体	压力(kPa)
1	He	19 300	10	C_2H_4	100
2	Ne	11 000	11	C_2H_2	90
3	Ar	2 400	12	环-C_3H_6	10
4	Kr	400	13	CF_4	1900
5	Xe	100	14	SF_6	700
6	H_2	8 500	15	CF_2Cl_2	40
7	N_2	3 500	16	$CHCl_3$	0.8
8	N_2O	150	17	卤乙烷	1.7
9	CH_4	600	18	乙醚	3.2

箱病”）相混淆，后者是由于快速释放溶解在（人体）组织中的气体，产生气泡并伤害细胞(例 9.6)表 9.2 总结了若干有关老鼠的麻醉数据。在高压下甚至氮也能产生麻醉作用。

了解麻醉作用原因的早期尝试是由 Meyer(1899)和 Overton (1901)作出的，他们找到气体在类脂物（橄榄油）中的溶解度和其麻醉功效之间的良好相关性。图 9.6 给出实例。

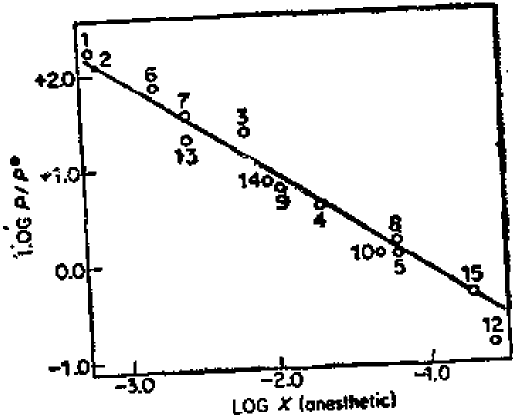


图 9.6 在 $P°=101.3$k Pa,37°C 时，气体的麻醉压力的对数对它在橄榄油中溶解度的对数作图。编号见表 9.2、直线的斜率为 1。

因为神经细胞膜主要由类脂物和蛋白质组成，所以提出过这样的假设：麻醉剂分子溶解到该膜中，并通过迄今尚不知道的方式阻碍神经传递过程。产生麻醉作用所必需的溶入的麻醉剂的摩尔分数在 0.02 到 0.05 范围间，因此麻醉剂的确能改变膜的性质到相当明显的程度。

9.9 压力-组成图

图 9.7 是 P–X 图的实例，表明 2-甲基-1-丙醇 +2-丙醇体系在整个组成范围良好地遵守 Raoult 定律。上面的直线（液相线）表示溶液上面的总蒸气压与液相组成的关系。下面的曲线表示总蒸气压与蒸气组成的关系。

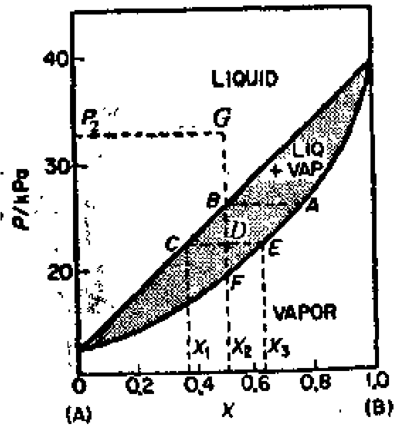


图 9.7 在 333K 2-甲基-1-丙醇 (A) + 2-丙醇(B)体系的压力-组成(摩尔分数）图。该体系实际上为理想溶液

考虑在压力为 P_2 时组成为 X_2 的一个液体，图中这个点 G 位于单相即全液相区，在该区内有三个自由度（从相律，$f=c-p+2=2-1+2=3$）。一个自由度用于相图所需恒温条件。因此，任意组成 X_2 的液体溶液，在恒 T 时能在一段压力区间内存在。

当压力沿着恒组成的虚线降低时，起初没有什么变化直到达到液相线上的 B 点，这时液体开始蒸发。所形成的蒸气比液相含有较多的挥发组分（2-丙醇），最早出现的蒸气，其组成由蒸气曲线上的 A 点给出。

当压力进一步降至低于 B 点，进入了相图的两相区——代表液相和蒸气相稳定共存

的区域。通过两相区内某点 D 的水平虚线称为联线(tie-line)，它联结处于平衡的液相和蒸气相的组成。在两相区，体系有两个独立变量，其中一个自由度用作为恒温条件，所以只剩下一个自由度。因此，在此区域中当压力固定后则液相和蒸气相的组成也都确切固定。正如我们已经知道的，其组成由联线的端点给出。

在两相区中的 D 点，体系的总组成是 X_2。这是由具有组成为 X_1 的液相和组成为 X_3 的蒸气相构成的。我们能够计算形成指定总组成所需的液相和蒸气相的相对量。令 A 和 B 两组分在液相和气相中的总摩尔数分别为 n_l 和 n_v。将物料平衡应用于组分 B，$X_2(n_l+n_v)=X_1n_l+X_3n_v$，或

$$\frac{n_l}{n_v}=\frac{X_3-X_2}{X_2-X_1}=\frac{DE}{DC} \tag{9.30}$$

这表达式称为杠杆规则。它关联了两组分相图中联线连接的处于平衡的任何两相的数量。

当压力继续沿 BF 进一步降低，则更多的液体被蒸发，直到最后到达 F 点，不再剩下液体。再降低压力，则进入全部蒸气区的单相区。

9.10 温度-组成相图

液-蒸气平衡的温度-组成相图是在选定的恒压下溶液的沸点图。若压力为 $P^\circ=101.32$ kPa，则沸点是正常沸点。2-甲基-1-丙醇＋2-丙醇体系的 T-X 相图示于图 9.8。

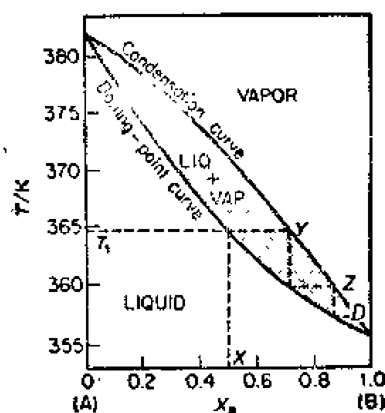


图 9.8 2-甲基-1-丙醇(A)＋2-丙醇(B) 体系的沸点对组成图，该体系实际上为理想溶液

若纯组分的蒸气压力与温度的函数关系是已知的，则理想溶液的沸点图是可以计算的。图 9.8 表示沸点图的两个终点是纯组分具有蒸气压 101.32 k Pa 时的温度(即 82.3 和 108.5℃)。沸点在这两个温度之间任何地方(例如 100℃)的溶液组成的求法如下：若 X_A 是 C_4H_9OH 的摩尔分数，从 Raoult 定律，我们得到 $101.3=P_A^\circ X_A+P_B^\circ(1-X_A)$。在 100℃ C_3H_7OH 的蒸气压为 192 k Pa；C_4H_9OH 为 76.0 k Pa。于是 $101.3=76.0X_A+192(1-X_A)$ 或 $X_A=0.781$，$X_B=0.219$。这给出了液相曲线(沸点对溶液组成)上的一个中间点；其他各点用同样方法计算。

蒸气的组成由 Dalton 分压定律给出：

$$X_{A蒸}=P_A/101.3=X_{A液}P_A^\circ/101.3=0.781\times 76.0/101.3=0.586$$

$$X_{B蒸}=P_B/101.3=X_{B液}P_B^\circ/101.3=0.219\times 192/101.3=0.415$$

因此蒸气组成对压力的曲线能容易地从液相线导出。

9.11 分馏

应用沸点图进行蒸馏的原理示于图 9.8。组成为 X 的溶液在温度 T_1 开始沸腾。首先生成的蒸气的组成为 Y，其中含有较多的易挥发组分。若这蒸气 Y 冷凝并再煮沸，则得到的蒸气组成为 Z。重复这过程直到馏出物的组成为纯 B 为止。在实际情况下，连续的

馏分每个都包含一定的组成范围，但可以将图 9.8 中的垂直线看成在这些范围内的平均组成。

分馏塔是一种设备，它能自动地进引分馏所必需的连续冷凝和蒸发作用。图 9.9 的泡罩(分馏)塔是一种特别清楚的实例。当从蒸发器上升的蒸气鼓泡通过第一塔板上的液膜时，这液体要比蒸发器中的液体冷一些，所以发生部分凝结。因此离开第一塔板的蒸气比从蒸发器中出来的蒸气含有更多的较易挥发的组分。在接连的每个塔板上都发生相似的富集作用。每次达到液体和蒸气间的平衡对应于图 9.8 中的一步阶。每一这样的步阶或一个平衡级称为一个*理论塔板*。例如，我们假设开始时溶液的摩尔分数为 $X_B=0.500$ 的丙醇(B)在 2-甲基-1-丙醇(A)中，将其在具有三个理论塔板的分馏塔中蒸馏。取得的初馏分，如图中 D 点，其组成将为 $X_B=0.952$ 丙醇。

分馏塔的效率由达到平衡级的数目来量度。在设计良好的泡罩分馏塔中，每个单元的作用近似于一个理论塔板。各种类型的填充分馏塔的效能也用理论塔板数来描述。沸点很接近的液体的分离需要具有相当数目的塔板的分馏柱。所需塔板数依赖于*回流比*，即馏分中返回分馏塔之量与作为产品而取出的量的比值。

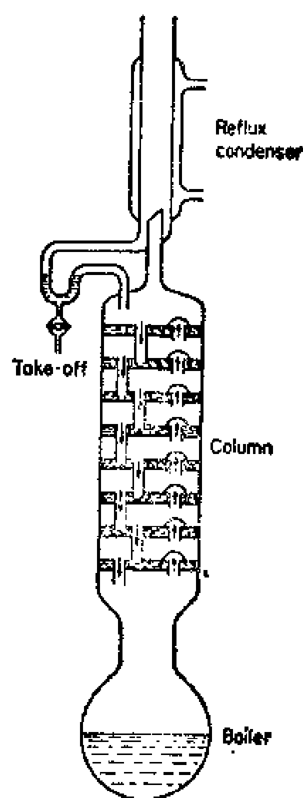


图 9.9　泡罩分馏塔

9.12　固体在液体中的溶液

*溶解度曲线*和*凝固点降低曲线*是对同一件事的两种不同的名称，这是在某恒定压力(通常选 $P°$)下，温度对固-液平衡的组成曲线。萘+甲醇体系的这种相图示于图 9.10。曲线 CE 可以解释为：(1)由于加入甲醇使萘的凝固点降低，或(2)固体萘在溶液中的溶解度。在一种情况下，我们认为 T 是 X 的函数；而在另一情况下，X 作为 T 的函数。在固-液相图上最低点E称为*低共熔点*(eutectic point)(从希腊文 eutektos，容易熔化的意思)。

在此相图中，可以分离出的固相，一边是纯萘(A)，另一边是纯甲醇(B)。这种表示方法并不完全正确，因为一定同时有少量的 B 在 A 中和 A 在 B 中的固溶体存在。然而，在许多情况下不出现任何固体溶液是极好的近似。

纯固体 A 与含有 A 的溶液处于平衡状态，则在两相中 A 的化学势必须相同，$\mu_A^s=\mu_A^l$。从式(9.27)，在理想溶液中组分 A 的化学势为 $\mu_A^l=\mu_A^{\circ l}+RT\ln X_A$，其中 $\mu_A^{\circ l}$ 是纯液体 A 的化学势。于是平衡条件可以写成

$$\mu_A^{\circ s}=\mu_A^{\circ l}+RT\ln X_A$$

现在 $\mu_A^{\circ s}$ 和 $\mu_A^{\circ l}$ 无非就是纯固体和纯液体的摩尔自由能。因此

$$\frac{G_A^{\circ s}-G_A^{\circ l}}{RT}=\ln X_A \tag{9.31}$$

因从式(8.39)，$\partial(G/T)/\partial T=-H/T^2$，将式(9.31)对$T$ 微分得(ΔH_f 系熔化焓)

$$\frac{H_A^{\circ l}-H_A^{\circ s}}{RT^2}=\frac{\Delta H_f}{RT^2}=\frac{d\ln X_A}{dT} \tag{9.32}$$

在适中的温度范围内，取 ΔH_f 与 T 无关是好的近似。以纯 A 的凝固点 T_f°(摩尔分数

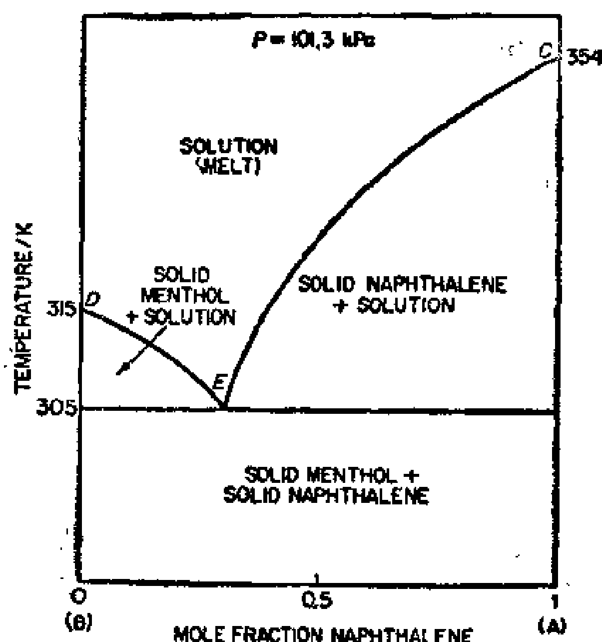


图 9.10 萘＋甲醇体系的温度-组成相图

为 1)，积分式(9.32)到纯固体 A 与摩尔分数为 X_A 的溶液处于平衡状态时的温度 T，我们得到

$$\ln X_A=\frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T_f^\circ}-\frac{1}{T}\right) \tag{9.33}$$

这是在理想溶液中，纯固体的溶解度 X_A 随温度变化的方程式。对于理想溶液 $\ln X_A$ 对 T^{-1} 作图是线性的。

例 9.7 计算在 298 K 理想溶液中萘的溶解度。

萘在 353 K 熔化，在熔点其 ΔH_f 为 19.29 kJmol^{-1}。这样从式(9.33)

$$\frac{19\,290(\text{Jmol}^{-1})}{8.314(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})}(353^{-1}-298^{-1})(\text{K}^{-1})=\ln X_A, X_A=0.297$$

无论溶剂是什么，这是在任何理想溶液中萘的摩尔分数。实际上，只有当溶剂在化学和物理性质上都与溶质相近时，溶液才趋近于理想溶液。在 298 K 时，萘在各种不同溶剂中溶解度 X_A 的典型实验值为：氯苯，0.317；苯，0.296；甲苯，0.286；丙酮，0.224；己烷，0.125。

我们可以用溶质的摩尔分数 $X_B=1-X_A$ 来重写式(9.33)：

$$\frac{\Delta H_f}{R}\,\frac{(T-T^\circ)}{TT^\circ}=\ln(1-X_B)$$

由于凝固点降低 $(T_f^\circ-T)=\Delta T_f$ 与 T 相比是很小的，我们可以令 $TT^\circ=T^{\circ 2}$，然后，将对数按幂级数展开。

$$\frac{\Delta H_f(\Delta T_f)}{RT_f^{\circ 2}}=-\ln(1-X_B)=X_B+\frac{1}{2}X_B^2+\frac{1}{3}X_B^3+\cdots$$

对于稀溶液，$X_B \ll 1$，并从式(9.5)$1/M_A \gg m_B$，m_B是B的质量摩尔浓度，我们得到，

$$\Delta T_f \approx \frac{RT_f^{\circ 2}}{\Delta H_f} X_B \approx \frac{RT_f^{\circ 2}}{\Delta H_f} M_A m_B = K_F m_B \tag{9.34}$$

摩尔凝固点降低是

$$K_F = \frac{RT_f^{\circ 2} M_A}{(\Delta H_f)} \tag{9.35}$$

式中M_A是溶剂的摩尔质量。

例如：水的$K_F = 1.855 \text{Kkgmol}^{-1}$；2-莰酮（樟脑）为40.0 Kkg mol^{-1}。因为其K_F特别大，所以经常用微量法以2-莰酮的凝固点降低测定分子量。

例9.8 苯的$T_f^{\circ} = 278.6\text{K}$，$\Delta H_f = 9.83 \text{ kJ mol}^{-1}$，以及$M_A = 78 \times 10^{-3} \text{kg mol}^{-1}$。苯的$K_F$是多少？

$$K_F = \frac{(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(278.6\text{K})^2(78.0 \times 10^{-3}\text{kgmol}^{-1})}{9830 \text{ Jmol}^{-1}}$$

$$= 5.12 \text{Kkgmol}^{-1}$$

9.13 渗透压

依数性是稀溶液的性质，依赖于单位体积溶液中溶质分子的数目。

当非挥发性溶质溶解在溶剂中时，依数性都可以与蒸气压的降低关联。因为溶剂A的蒸气压P_A是溶剂化学势μ_A的量度，显然依数性都由溶剂的化学势所确定。这些性质包括沸点升高、凝固点（冰点）降低和渗透压。

1748年J. A. Nollet描述了一个实验，将白兰地酒放在一个大玻璃瓶中，瓶口用动物膀胱封紧并浸入水中。膀胱渐渐膨胀，有时甚至胀破。动物膜是半透性的，水能通过

表9.3 20°C时蔗糖水溶液的渗透压

质量摩尔浓度，m (molkg^{-1})	浓度，c (moldm^{-3})	渗透压(kPa)（观察值）	渗透压(kPa)（计算值）		
			式(9.36)	式(9.40)	式(9.38)
0.1	0.098	262	239	243	247
0.2	0.192	513	469	487	553
0.3	0.282	771	689	731	792
0.4	0.370	1027	902	975	1035
0.5	0.453	1292	1100	1220	1279
0.6	0.533	1559	1300	1460	1520
0.7	0.610	1837	1490	1700	1763
0.8	0.685	2119	1670	1945	2003
0.9	0.757	2403	1840	2190	2244
1.0	0.825	2693	2010	2430	2480

它但醇却不能。瓶中压力的增加是由于水扩散到溶液中，这称为渗透压(osmotic pressure)

(由希腊文 osmos，推动的意思)。渗透压可以用它能够支持的溶液的静水压柱来度量。典型的精确渗透压数据总结在表 9.3 中。

1885 年Van't Hoff 指出，在稀溶液中渗透压 Π 遵守关系式 $\Pi V=nRT$，或

$$\Pi=cRT \tag{9.36}$$

式中 $c=n/V$ 是溶质的浓度。比较表 9.3 中 Π 的计算值和实验值可以判断此式的可靠性。

当两种不同浓度的溶液（或纯溶剂和溶液）用半透膜隔开时将产生渗透压。在许多情况下半透性是由于不同的溶解度引起的。例如，蛋白质膜（类似于 Nollet 所使用的）能够溶解于水但不能溶解于醇。在另外的情况下，膜的作用可能像分子筛，通过膜的孔，其横截面可能这么小，以致它们能为小分子（如水）所通过，但不能为大分子（如碳水化合物或蛋白质）所通过。不管半透膜起作用的机理是什么，最后的结果是相同的。继续渗透流动，直到扩散组分的化学势在隔膜两边的数值相同为止。若在密闭体积中发生流动，则内部的压力必定增加。

9.14 渗透压和蒸气压

用热力学方法可以计算平衡渗透压。图 9.11 中 A 为纯溶剂，用只许 A 通过的半透膜，使它与 B 在 A 中的溶液隔开。在平衡时，渗透压 Π 已经形成。平衡条件是 A 的化学势在膜的两边的 a 相和 b 相中是相同的，$\mu_A^a=\mu_A^b$。因此在平衡时，在溶液中的 μ_A 必定等于纯 A 的 μ_A°。有两个因素引起在溶液中的 μ_A 值与纯 A 的不一致。因此这些因素对 μ_A 的影响必定是严格相等而效应相反。第一个因素是溶液中 A 的稀释作用引起 μ_A 的变化。从式(9.25)μ_A 降低的变化由 $\Delta\mu_A=RT\ln P_A/P_A^\circ$ 给出，式中 P_A 是溶液中 A 的分压，P_A° 是纯 A 的蒸气压。正好抵消这个因素的是由于施加的渗透压 Π 使溶液的 μ_A 增加。从式(9.18)，$d\mu_A=V_A dP$，所以 $\Delta\mu_A=V_A\Pi$（假设溶液是不可压缩的，所以 V_A 与 P 无关）。将 μ_A 的相等而相反的改变作成等式，我们发现

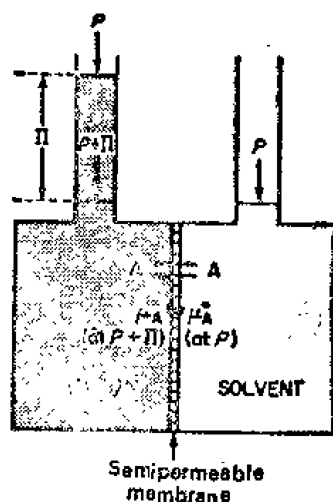


图 9.11 B 在 A 中的溶液与纯 A 用只能透过 A 的膜隔开。在平衡时存在渗透压 Π

$$V_A\Pi=RT\ln\frac{P_A^\circ}{P_A} \tag{9.37}$$

这个方程式的意义可以说明如下：渗透压是一种外压，它必须作用在溶液上，使溶剂 A 的蒸气压升高到纯 A 的蒸气压。

在大多数情况下，溶剂在溶液中的偏摩尔体积 V_A 可以良好近似地用纯液体的摩尔体积 V_A° 代入。在理想溶液的特殊情况下，则式(9.37)变成

$$\Pi V_A^\circ=-RT\ln X_A \tag{9.38}$$

用$(1-X_B)$代替 X_A，并像 9.12 节那样展开 $-\ln(1-X_B)$，当 $X_B\ll1$ 时，我们得到用于稀溶液的公式，

$$\Pi V_A^\circ=RTX_B \tag{9.39}$$

因为是稀溶液，$X_B\approx n_B/n_A$ 则

$$\Pi = \frac{RT}{V_A^\circ}\frac{n_B}{n_A} \approx RTm' \tag{9.40}$$

当溶液变得很稀时，体积摩尔浓度 m' 接近摩尔浓度 c，经过一系列近似处理，我们最后得到 Van't Hoff 方程式 $\Pi = cRT$。哪些公式，如(9.38)、(9.40)和(9.36)适合代表实验数据，可以从比较表 9.3 中的结果作出判断。

例 9.9 54.1 g 甘露糖醇(M = 182.2)溶解在 1000 g 水中的溶液，在 20℃ 时其蒸气压为 2.326kPa，而纯水的蒸气压为 2.338 k Pa。用式(9.37)、(9.38)和(9.40)计算渗透压。

式(93.7)：

$$\Pi = \frac{(8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})(293\ \mathrm{K})}{18.0\times10^{-6}\mathrm{m^3\,mol^{-1}}}\ \ln\frac{2.338}{2.326} = 696\ \mathrm{k\,Pa}$$

式(9.38) $X_A = 0.9947$：

$$\Pi = \frac{-(8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})(293\ \mathrm{K})}{18.0\times10^{-6}\mathrm{m^3mol^{-1}}}\ln 0.9947 = 719\ \mathrm{kPa}$$

式(9.40)：

$$\Pi = (8.314\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}})(293\mathrm{K})[(54.1)/(182.2)](10^3) = 723\mathrm{kPa}$$

注意：为了与 SI 单位一致，体积摩尔浓度必须以 $\mathrm{mol\ m^{-3}}$ 表示。

9.15 聚合物溶液的渗透压

高聚物和蛋白质溶液的渗透压提供了这些大分子的热力学性质方面若干最好的数据。合用的膜允许小分子和电解质自由地通过，但是对超过一定范围分子量的聚合物则不能通过。

小分子溶液遵守Van't Hoff 方程式，$\Pi = cRT$，直到浓度为约 0.1 摩尔浓度(约 1%)。但是对于聚合物溶液在低得多的浓度时就发生大的偏差。1914 年 Caspari 首先报道了这个现象，发现 1%的橡胶在苯中溶液的渗透压是按 Van't Hoff 方程式计算值的二倍左右。

1945 年 McMillan 和 Mayer 指明，非电解质的渗透压可以用浓度的幂级数来表示，完全类似用于非理想气体的 Virial 方程式。其方程式通常写成：

$$\Pi = RT\left[\frac{\mathrm{m}}{V\overline{M}_N} + B\left(\frac{\mathrm{m}}{V}\right)^2 + C\left(\frac{\mathrm{m}}{V}\right)^3 + \cdots\right] \tag{9.41}$$

这儿 m 是在体积 V 的溶液中溶质（聚合物）的质量，$\overline{M}_N$ 是聚合物分子在溶液中的数均摩尔质量，B 和 C 是温度的函数，分别为第二和第三 virial 系数。在相当稀的溶液中，式(9.41)的第三项可以忽略，则

$$\frac{\Pi}{(\mathrm{m}/V)} = \frac{RT}{\overline{M}_N} + RTB\left(\frac{\mathrm{m}}{V}\right) \tag{9.42}$$

因此以 $\Pi/(\mathrm{m}/V)$ 对 (m/V) 作图，在低浓度范围应当得直线。直线外延到 $(\mathrm{m}/V)=0$ 的截距，得到$(RT/\overline{M}_N)$，由此得到聚合物分子的数均摩尔质量 $\overline{M}_N$。[$\overline{M}_N = \Sigma N_j M_j/\Sigma N_j$，式中 N_j 是样品中具有摩尔质量 M_j 的分子的数目。] 聚吡咯烷酮在水中的若干数据，按照式(9.42)作图，示于图 9.12 中。

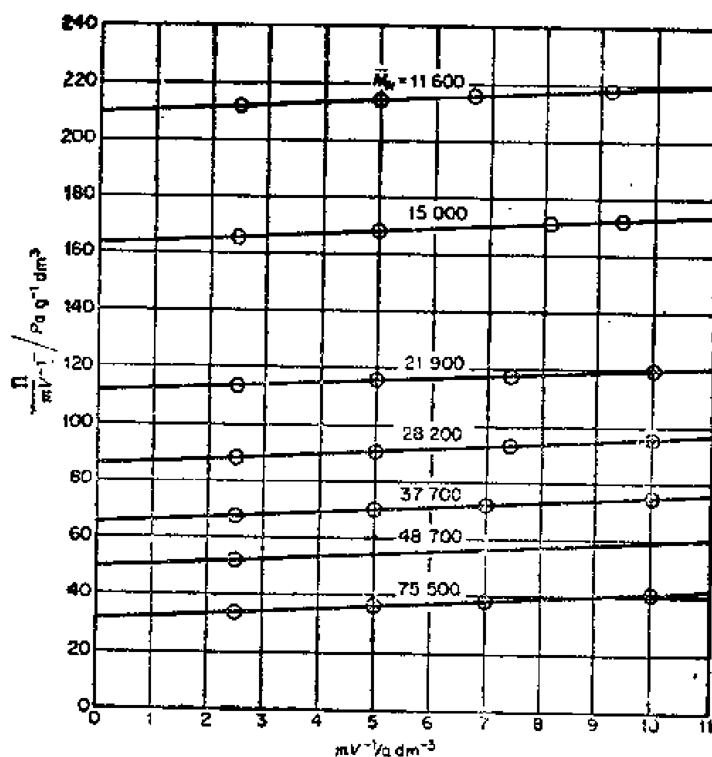


图 9.12　在 298 K 时聚吡咯烷酮在水中溶液的渗透压，按照式(9.42)作图，其中 mV^{-1} 是每单位体积溶液中含有的聚合物质量．[J. Hengstenberg, *Makromol. Chem.* 7, 236(1952)]

图上注明的是聚合物样品的数均摩尔质量 $\overline{M}_n$ 的单位为 $gmol^{-1}$

习　题

1. 在 25°C 和 101.325 k Pa 压力下，4.450 g H_2SO_4 在 82.20 gH_2O 中的溶液密度为 $\rho = 1.029\ gcm^{-3}$．计算溶液的(a)重量%；(b) 摩尔分数；(c)质量摩尔浓度；(d) 摩尔浓度．
2. 制备了蔗糖水溶液，其重量百分比浓度为 10.00%．溶液的密度在 0°C 时为 $\rho = 1.04135\ g\ cm^{-3}$，在 25°C时 $\rho = 1.03679\ gcm^{-3}$．计算在两个温度下溶液的(a)摩尔浓度和(b)质量摩尔浓度．
3. 在 288.1 K 时氨水溶液的密度如下：

NH_3重量%	0	4.68	9.80	15.40	21.20	27.80	35.50
$\rho(gcm^{-3})$	1.000	0.980	0.960	0.940	0.920	0.920	0.880

计算在给定组成时 H_2O 和 NH_3 的偏摩尔体积（用截距法）．

4. 25°C 时制备含 1.000 kg 水和 n mol NaCl 的溶液．发现其体积(以 cm^3)随 n 变化的关系如下：

$$V = 1001.38 + 16.6253\,n + 1.7738\,n^{3/2} + 0.1194\,n^2$$

画出溶液中 H_2O 和 NaCl 的偏摩尔体积与质量摩尔浓度 m 的函数关系，作图范围从 0 到 $2m$．

5. 在 298.16K 时，丙酮(1)和氯仿(2)的溶液中，在 $X_2 = 0.38526$ 时，$V_1 = 74.108\ cm^3$ 和 $V_2 = 80.309\ cm^3$．纯液体的摩尔体积为 $V_1^\circ = 73.993$ 和 $V_2^\circ = 80.665\ cm^3$．问 500 cm^3 丙酮与 342 cm^3 氯仿混合所得溶液的体积是多少？
6. 偏比容 $v_2 = V_2/M_2$，其中 M_2 是摩尔质量．在 275 K 时从测得的密度 ρ，求血红蛋白在水溶液中的 U_2

c_2(gcm^{-3}溶液)	0.07712	0.15479	0.24998	0.33682	0.42108
ρ(gcm^{-3})	1.0195	1.0394	1.0635	1.0856-	1.1068

注意在这情况下 v_1 和 v_2 与浓度无关．ρ_1(纯水)＝0.999854 g cm^{-3}．

7．当某非挥发性烃(含C94.4%)3.000 g 溶解到 100g 苯中，苯的蒸气压从 9.953 降低到 9.823k Pa．计算该烃的分子式．

8．在 100 g H_2O 中含 11.94 g 非挥发性溶质 X 的溶液，其蒸气压在 373 K 时为 98.8 kPa．估算 X 的摩尔质量．

9．液体 A 和 B 生成理想溶液．在 50°C 时含 1 mol A 和 2 mol B 的溶液的总蒸气压是 33.3 k Pa．再增加 1 摩尔 A 到溶液中，则蒸气压增加到 40.0 kPa．计算 P_A° 和 P_B°．

10．20°C 时苯的蒸气压是 13.3 k Pa，正辛烷是 2.66 k Pa．若将 1 mol 正辛烷解到 4 mol 苯中，并若溶液是理想的，计算溶液的总蒸气压和蒸气的组成．

11．画一理想溶液 $\mu_A - \mu_A^\circ$ 对 X_A 的大致图形．关于制备完全纯物质的可能性，你能得出什么结论?

12．氯苯(A)和溴苯(B)生成理想溶液．在 400 K 时 P_A°＝115 kPa 和 P_B°＝60.4kPa．计算在 400 K 和 101.325 kPa 压力下沸腾的溶液的组成和在 400 K 与该溶液平衡的蒸气的组成．

13．纯水被总压 P 为 500k Pa 的 H_2/O_2 为 2/1 的气体混合物所饱和．然后将水煮沸以除去所有溶解的气体．馏出的气体待干燥后其组成是什么？(见图 9.5)

14．假设你有正丙烷(X_A＝0.4)和正丁烷(X_B＝0.6)的混合物，在 77 K 是理想溶液．设计一个等温可逆过程分离该溶液成纯组分．在使用你的过程时有哪些实际的局限性？计算分离 1 mol 溶液成为其纯组分所需的最小功．

15．一定质量的物质 X 溶解在 100 g 苯中降低凝固点 1.280 K．同样质量的 X 在 100 g 水中降低凝固点 1.395 K．若 X 在苯中不离解，试问 X 在水中离解成几个离子?

16．把乙二醇 HO·CH_2·CH_2·OH 用作防冻剂．估计在 －30°C 正好开始结冰的乙二醇-水溶液的组成．

17．苦味酸在苯中的溶解度为：

t(°C)	5	10	15	20	25	35
(g/100gC_6H_6)	3.70	5.37	7.29	9.56	12.66	21.38

苦味酸和苯的熔点分别为 121.8°C 和 5.5°C．在理想溶液的基础上，估计苦味酸的溶化的焓

18．邻、对、间、二硝基苯的熔点和 ΔH_f 分别为：116.9°C、173.5°C、89.8°C；和 16 340、14 000、17 900 J mol^{-1}．以理想溶解度定律为基础，计算邻、间、对二硝基苯三元混合物的三元低共熔温度和组成．

19．O_2 和 N_2 的溶液在 101.325 k Pa 下得到如下沸点 T_b：

T_b(K)	77.3	78	79	80	82	84	86	88	90.1
mol%O_2(液)	0	8.1	21.6	33.4	52.2	66.2	77.8	88.5	100
mol%O_2 (蒸气)	0	2.2	6.8	12	23.6	36.9	52.2	69.6	100

绘 T-X 相图．若将含 20% O_2 的混合物蒸馏掉 90%，剩余液体的组成及其 T_b 应该是多少?

20．在 1 kg 水中含 1.000 g 蔗糖和未知质量 x 的葡萄糖的溶液．在 298 K，该溶液的渗透压为 3.00×

10^4Pa. 计算 x.

21. 在 273 K 0.15 mol dm^3 NaCl 中，观察到牛血清白蛋白(BSA)的渗透压如下：

BSA (g/cm^3 溶液)	0.020	0.030	0.040	0.060
Π(Pa)	820	1360	1900	3230

[G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.* 68. 2320(1946)] 计算 BSA 的摩尔质量.

22. 冰的 ΔH_f 为 6020$Jmol^{-1}$.欲降低水的凝固点 1.00°C 则其中非离子杂质的摩尔分数应是多少?

23. 298 K 时斜方（晶）硫在 CCl_4 中的溶解度是 8.52g/kg CCl_4. 单斜（晶）硫的生成 Gibbs 自由能 ΔG_f^0(298K)是 120$Jmol^{-1}$. 在固态和溶解后两种形式都以 S_8 环存在. 问在 298 K 单斜（晶）硫在 CCl_4 中的溶解度是多少?

24. 在不同温度 T 时 I_2 在 CS_2 中的溶解度为：

T(K)	253	373	293	313
$X(I_2)$	0.0122	0.0232	0.0418	0.0710

对于 I_2(固)→I_2(溶液，计算平均 $\Delta H°$. $\Delta H°$ 确实随 T 改变. 若 $\Delta H° = \Delta H^0_{298} + AT$. 估计在所研究的温度范围 $\Delta H°$ 的变化

25. 在 298 K 胸腺嘧啶溶解在水中成无限稀释的溶液其溶解摩尔焓 $\Delta H° = 24.32$ k$Jmol^{-1}$. 298K 时胸腺嘧啶的溶解度是 32.0mmol/kg 水.估计胸腺嘧啶溶解在水中的 $\Delta S°$(298K).注明所作的假设. [M. V. Kilday. *J. Res. Nat. Bur. Stds.* 83, 529(1978)].

第10章　真实气体和真实溶液

理想气体和理想溶液的热力学公式是大大地简化了的公式。就分子水平而言，简化的原因在理想气体中是认为没有分子间的作用力；在理想溶液中认为这种分子间的作用力是均匀的。物理化学家所研究的绝大多数体系明显地偏离理想行为。我们必须面对的任务是发展真实气体和真实溶液的更普遍的热力学理论。

10.1　逸度和活度

设想出一种较巧妙的方法来处理非理想性问题。我们保持理想公式的形式，而引进一新函数来代替气体中的分压 P_A、溶液中某组分的浓度 c_A 或摩尔分数 X_A。对于气体我们用一个称为逸度 f_A 的函数（理想化的分压）来代替 P_A。对于溶液中的某个组分，我们用一个称为活度的函数来代替 c_A 或 X_A。

对于真实气体我们可以写，

$$f_A=\gamma_A P_A \tag{10.1}$$

式中的 γ_A 是逸度系数，是转换压力为理想化压力或逸度的因子.对于非理想溶液我们可以相似地写

$$^c a_A={}^c\gamma_A c_A \quad 或 \quad {}^x a_A={}^x\gamma_A x_A \tag{10.2}$$

式中 $^c\gamma_A$ 和 $^x\gamma_A$ 是活度系数，它把浓度或摩尔分数转换成活度。注意基于 c 的活度与基于 X 的活度是不相同的，当从上下文来看被使用的是哪种活度已经清楚时，则上标可以忽略。

这一章将要讲述如何用逸度和活度函数来表达非理想气体和溶液的热力学。

10.2　真实气体——化学势和逸度

平衡研究的基本热力学函数是组分 A 的化学势 μ_A.在理想混合气体中，

$$\mu_A=\mu_A^\circ+RT\ln(P_A/P_A^\circ)=\mu_A^\circ+RT\ln x_A \tag{10.3}$$

对于非理想的混合气体，我们用下式代替理想公式(10.3)

$$\mu_A=\mu_A^\circ+RT\ln(f_A/f_A^\circ) \tag{10.4}$$

逸度的量纲与压力的相同。因此逸度的单位在 SI 单位中是 Pa（帕）．在标准状态下气体的逸度为 $f_A^\circ=101.32$ kPa。

真实气体的标准状态是这样的状态，其 $f_A^\circ=101.32$kPa，并进一步假设气体的行为是理想的。因此从式(10.1)得出，在标准状态下，逸度系数 $\gamma=1$ 和 $f_A^\circ=P_A^\circ$。将 $f_A=\gamma_A P_A$ 代入式(10.4)得到，

$$\mu_A=\mu_A^\circ+RT\ln(P_A/P_A^\circ)+RT\ln\gamma_A \tag{10.5}$$

现在，根据标准状态的定义，μ_A° 是在 $P_A^\circ=101.32$ kPa 和特定温度下理想气体的化学

势。所有的非理想气体的效应都包括在逸度系数 γ_A 中。当气体是理想的 $\gamma_A=1$。用 γ_A 偏离 1 的差额来度量与理想性的偏离程度。

标准状态的定义是难以捉摸的和奇妙的，因为它不是气体的任何真实状态，而是想象的（或假设的）状态。为了想象出这个状态，设想这气体的压力为 P_A°，然后想象气体分子间的吸引力和排斥力都消失，但压力仍旧保持为 P_A°。这个假设的状态是气体标准状态的定义。这样选择的标准状态的优点在于要求所有的气体在标准状态时，都有相同的理想条件。

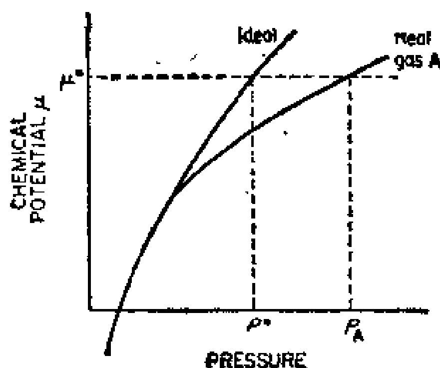


图 10.1 在 $f^\circ=P^\circ$ 和 $\gamma=1$ 时，气体标准状态的定义

可是，你可能满有理由地问，我们如何能找到处于想象状态的气体的性质呢？这种确定是十分容易的，这过程可从图 10.1 看出。

以化学势对真实气体和理想气体的压力作图，这应该是式(10.5)的图。在足够低的压力极限时，所有的气体行为是理想的，其 $f\to P,\gamma\to 1$。为了得到标准状态下气体的性质，我们必须沿着实验曲线（作为压力的函数）向后移动，直到与理论的理想气体曲线接合，然后再沿着理想曲线移动到达标准逸度($f^\circ=P^\circ$)。沿着理想曲线去计算性质的变化是没有困难的，因为对于理想气体的所有性质我们有简单的公式。

10.3 怎样计算气体的逸度

如果有足够详细的 PVT 数据可以利用，则能计算纯气体或混合气体的逸度。我们将仅考虑纯气体的情况。在恒温下，从式(8.49)和(10.4)，

$$dG=nd\mu=VdP=nRTd\ln f \tag{10.6}$$

若气体是理想的，则 $V=nRT/P$。对于非理想气体，我们用下式定义 α：

$$n\alpha=V\,(\text{理想})-V\,(\text{真实})=\frac{nRT}{P}-V \tag{10.7}$$

由此 $V=n(RT/P)-n\alpha$，将此式代入式(10.6)，我们得到，

$$d\mu=RTd\ln f=RTd\ln P-\alpha dP \tag{10.8}$$

将此式积分，从 $P'=0$ 到 $P'=P$，

$$RT\int_{f,P=0}^{f}d\ln f'=RT\int_{P=0}^{P}d\ln P'-\int_0^P\alpha dP$$

当压力趋近于零时，气体趋近于理想性，对于理想气体逸度等于压力，$f=P$。则前面两个积分的低限必定相等，所以我们得到，

$$RT\ln f=RT\ln P-\int_0^P\alpha dP' \tag{10.9}$$

用这个方程式我们可以估计在任何压力和温度下的逸度，只要气体的 PVT 数据是可以利用的。若气体的体积与理想性的偏差 α 对 P 作图，式(10.9)的积分能用图解法计算。或者，采用一种状态方程式来计算 α 作为 P 的函数的表达式，则能够通过解析的方法求算此积分。

按照逸度系数 $\gamma=f/P$，式(10.9)写成

$$RT\ln\gamma = -\int_0^P \alpha dP' \tag{10.10}$$

例10.1 在1000K和10^4kPa时，若Xe气遵守状态方程式$P(V-nb)=nRT$，其中$b=5\times10^{-5}\mathrm{m^3mol^{-1}}$，计算Xe气的逸度和逸度系数。

在该情况下，$\alpha=(RT/P)-(V/n)=-b$，从式(10.9)，

$$RT\ln f = RT\ln P - \int_0^P -b\,dP' = RT\ln P + bP$$

$$RT\ln\gamma = bP,\quad \gamma = e^{bp/RT}$$

则当$P=10^4$kPa时，$\gamma=1.06$，$f=1.06\times10^4$kPa

10.4 逸度和对比状态

在第2章中我们知道，不同的气体当它们处于相同的对比状态时，显示出与理想性的偏差近乎相同。这规律可通过这些不同的气体当处于相同的对比温度和压力，$T_R=T/T_C$和$P_R=P/P_C$时，具有几乎相同的逸度系数这个事实来说明。

图10.2所示的一组曲线*是在不同的T_R值时，气体的逸度系数与P_R的关系。对比状态定律是近似有效的，所有气体将能适合这一组曲线。因此我们只要从几乎总是可利用的气体的临界常数，T_C和P_C数据，就能估计出气体的逸度。

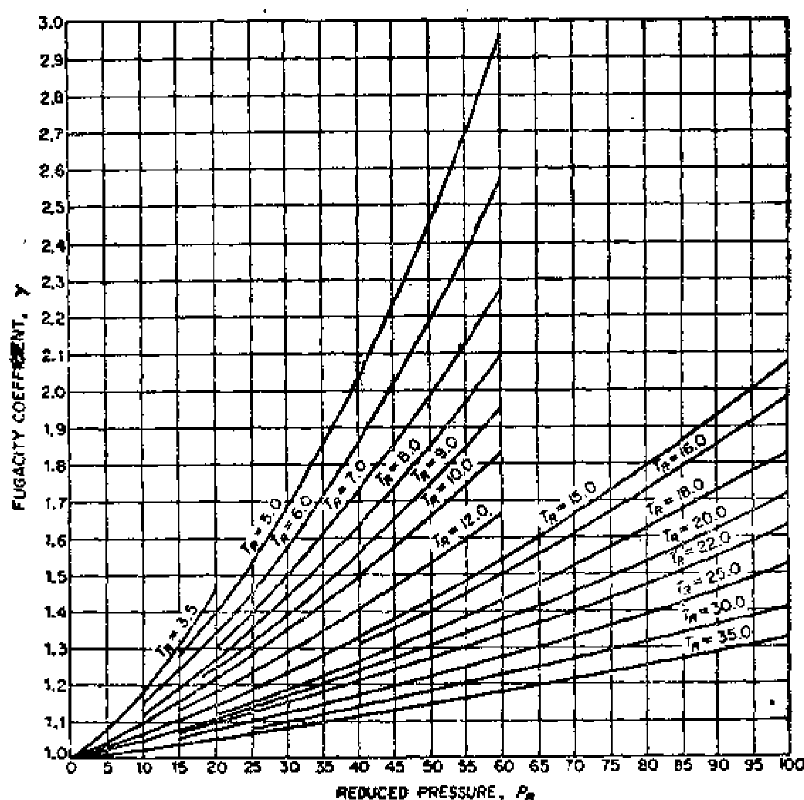


图10.2 (a) 在高温范围气体的逸度系数γ。每条γ对P_R的曲线代表对比温度T_R的特定值

* R.H Newton, Ind.Eng.Chem., 27, 302(1935)

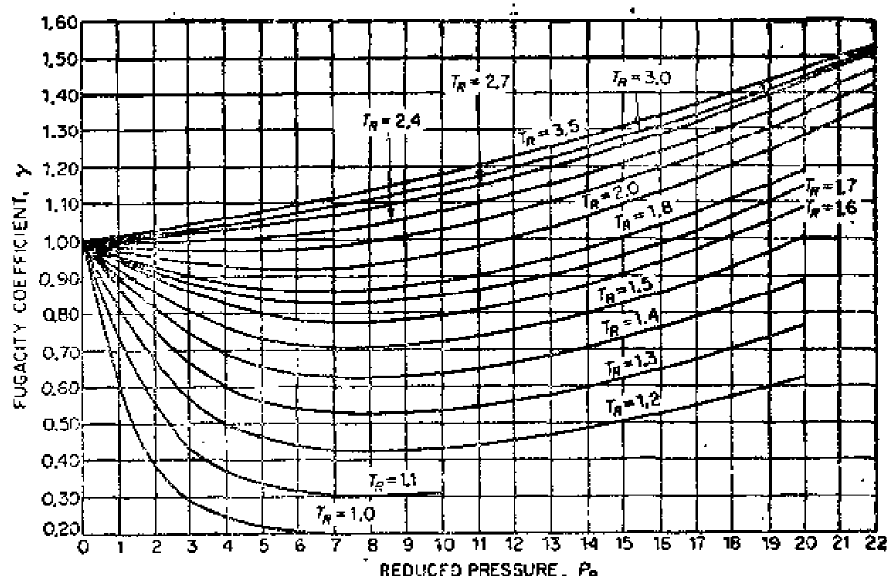


图10.2 (b) 在中间温度范围气体的逸度系数

例10.2 计算 10^4kPa 和 300K 时 C_2H_4 的逸度.

从表 2.3, $P_C=5160$kPa 和 $T_C=283$K,

因此 $P_R=1.94$, 和 $T_R=1.06$,

从图 10.2(b)知, $\gamma=0.49$, $f=4900$kPa.

10.5 平衡计算中逸度的应用

从相同于 8.12 节的推导, 但用逸度代替分压, 我们能导出非理想气体间反应, $aA+bB=cC+dD$ 的平衡常数:

$$\Delta G^\circ=-RT\ln K_f$$

$$K_f=\frac{(f_C/f^\circ)^c(f_D/f^\circ)^d}{(f_A/f^\circ)^a(f_B/f^\circ)^b}=\frac{\gamma_C^c\gamma_D^d P_C^c P_D^d}{\gamma_A^a\gamma_B^b P_A^a P_B^b}(f^\circ)^{a+b-c-d} \tag{10.11}$$

式中 $f^\circ=101.32$kPa, 系标准状态下的逸度. 如果我们写 $\gamma_C^c\gamma_D^d/\gamma_A^a\gamma_B^b=K_\gamma$, 式(10.11) 变成

$$K_f=K_\gamma K_P \tag{10.12}$$

注意 K_γ 不是平衡常数, 而是逸度系数的简单比率, 需要用它将以分压表示的 K_P 转换成以逸度表示的 K_f.

以合成氨$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2=NH_3$ 作为在平衡问题中应用逸度的一个例子. 这个工业上重要的反应是在高压下实现的. 在这条件下理想气体的近似处理是失败的, 这反应已研究到 3.5×10^8Pa*. 当 H_2:N_2 以 3:1 混合, 在 723K 和不同的总压下, 平衡时 NH_3 的百分数示于表 10.1 中. 表中第三栏是从这些数据计算的 $K_P=(P_{NH_3}/P_{N_2}^{1/2}P_{H_2}^{3/2})(P^\circ)$ 值. 对于理想气体 K_P 应当与总压无关, 所以这些结果表明与理想行为有大的偏差.

* L.J.Winchester and B.F.Dodge, *Am.Inst.Chem.Eng.J.*, 2, 431(1956).

让我们从牛顿图通过逸度系数来计算平衡常数 K_f，因此我们采用近似法，混合气体中气体的逸度系数仅取决于温度和总压。这近似法忽略了混合气体各组分之间的特殊相互作用。γ 值可从图中读得，在特定的对比压力 P_R 值和对比温度 T_R 值，我们可计算 $K_\gamma = \gamma_{NH_3}/\gamma_{N_2}^{1/2}\gamma_{H_2}^{3/2}$。$K_\gamma$ 和 K_f 值示于表 10.1。K_f 与 K_p 相比，恒定性有明显改进。在 10^5 kPa 或高于此压力时，逸度的近似处理才失效。如果我们精确地校正 K_γ，甚至在最高压时 K_f 仍旧保持是一常数。为了实现这样精确的热力学处理，我们必须应用所研究的混合气体中的每种气体的逸度。进行这样的计算需要混合气体的广泛的 PVT 数据。

表 10.1 在 723K H_2/N_2 为 3:1 时，合成氨的平衡

总压 (10^5Pa)	平衡时 NH_3%	K_P	K_γ（近似值）	K_f（近似值）
1.0	2.04	0.00659	0.995	0.00655
3.0	5.80	0.00676	0.975	0.00659
5.0	9.17	0.00690	0.945	0.00650
10	16.36	0.00725	0.880	0.00636
30	35.5	0.00884	0.688	0.00608
60	53.6	0.01294	0.497	0.00642
100	69.4	0.02496	0.434	0.01010
200	89.8	0.1337	0.342	0.0458
350	97.2	1.0751	—	—

我们常常希望计算 ΔG° 是已知的反应的平衡浓度。这个步骤是由 $-\Delta G^\circ = RT\ln K_f$ 得到 K_f，从牛顿图估计 K_γ，然后从 $K_p = K_f/K_\gamma$ 来计算分压。

例 10.3 甲醇的合成是在高压下通过反应 $CO + 2H_2 = CH_3OH$ 而实现的。在 1000K 和 10^5kPa、起始的 H_2/CO 比为 2/1 时，试计算平衡混合物中 CH_3OH 的摩尔百分数 (a)假设为理想气体；(b)用从牛顿图中得到的逸度。在 1000K 时反应的 $\Delta G^\circ = 143.9\text{kJmol}^{-1}$。

我们找到临界数据和逸度系数：

	T_c(K)	P_c(kPa)	T_R	P_R	$\gamma = f/P$
CH_3OH	513.2	7950	1.95	12.6	1.02
CO	134.0	3550	7.48	28.2	1.48
H_2	33.0	1330	30.1	77.0	1.30

于是 $K_\gamma = \gamma_{CH_3OH}/\gamma_{CO}\gamma_{H_2}^2 = 0.408$。从 $\Delta G^\circ = -RT\ln K_f$，$K_f = 3.04\times10^{-8} = K_p$（理想）。$K_p$（真实）$= K_f/K_\gamma = 7.45\times10^{-8}$。假设反应混合物中含 1mol CO 和 2mol H_2，在平衡时生成 $x$mol CH_3OH，则总摩尔数为 $(1-x)+2(1-x)+x = 3-2x$。则

$$K_P = \frac{\left(\frac{x}{3-2x}\right)P/P^\circ}{\left(\frac{1-x}{3-2x}\right)(P/P^\circ)\left[\frac{2(1-x)}{3-2x}\right]^2(P/P^\circ)^2} = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3}\left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

理想情况：$(3.04\times10^{-5})(10^5/101.3)^2=0.0296=x(3-2x)^2/4(1-x)^3$

真实情况：$(7.45\times10^{-6})(10^5/101.3)^2=0.0726=x(3-2x)^2/4(1-x)^3$

用手摇计算器以尝试法求得：

理想情况：$x=0.013$；$\text{mol}\%=\dfrac{0.013}{3-2(0.013)}\times100=0.44\%$

真实情况：$x=0.031$；$\text{mol}\%=\dfrac{0.031}{3-2(0.031)}\times100=1.06\%$

10.6 活度

逸度函数是通过式(10.6)与化学势关联的，原则上我们能用逸度研究液体和固体溶液中的平衡。但是，实际上引入了一个新的函数活度 a。活度是逸度与定义的标准状态的逸度之比，

$$a_A=f_A/f_A^\circ \tag{10.13}$$

标准状态可以用不同的方法选定，我们将简短地描述。按照定义，活度 a 是一无量纲的比率，每当我们用活度时应该知道被选定的标准状态。用活度来表示，式(10.4)变成，

$$\mu_A=\mu_A^\circ+RT\ln a_A \tag{10.14}$$

从式(10.11)和(10.14)，我们能容易地导出以活度来表示的平衡常数，

$$K_a=a_C^c a_D^d/a_A^a a_B^b \tag{10.15}$$

和

$$\Delta G^\circ=-RT\ln K_a \tag{10.16}$$

这些表达式总是正确的，甚至对于大多数的非理想体系。但是，这些公式本身不允许我们从热力学数据 $\Delta G^\circ(T)$ 去计算反应混合物的平衡组成。为了转换 K_a 成为可测定的项，从式(10.16)计算的 K_a 值，我们必须有某些方法去计算平衡反应混合物的真实浓度。

10.7 溶液中组分的标准状态

在我们将式(10.16)应用于实际问题之前，我们必须定义溶液中组分的标准状态。通常应用的有两种不同的标准状态。随着溶液稀释度增加，溶剂总是接近于用 Raoult 定律表示的理想行为；而溶质总是接近于用 Henry 定律表示的理想行为。因此，一种标准状态(Ⅰ)是基于以 Raoult 定律作为极限定律；另一种标准状态(Ⅱ)是基于 Henry 定律的。对于特定溶液中的任何组分，我们可选定随便哪个较方便的定义。

情况Ⅰ.把某组分看成溶剂的标准状态(Ⅰ)。在这种情况下，在溶液中的 A 组分的标准状态可取纯液体或纯固体，在 P° 和所研究的温度。于是活度变成，

$$a_A=\frac{f_A}{f_A^\circ}\approx\frac{P_A}{P_A^\circ} \tag{10.17}$$

其中 P_A° 是在 101.32kPa 总压下纯组分 A 的蒸气压。取活度等于 A 组分在溶液上的分压 P_A 与纯 A 蒸气压之比，总是有足够的准确度。若蒸气偏离理想行为明显，我们可以用 f_A 代替 P_A。

这样选择标准状态，Raoult 定律，式(9.22)成为 $a_A=P_A/P_A^\circ=X_A$。那么对于理想溶液

或者任何溶液在极限时，当 $X_A \to 1$，$X_A = a_A$。

我们用下式定义活度系数 ${}^x\gamma_A$，

$$a_A = {}^x\gamma_A X_A \tag{10.18}$$

当 $X_A \to 1$ 时，${}^x\gamma_A \to 1$。

情况Ⅱ．把某组分看成溶质的标准状态（Ⅱ）．在这种情况下，我们选择的标准状态是非常稀的极限情况，当 $X_B \to 0$ 时，$a_B \to X_B$。只要服从 Henry 定律，如图 10.3 中所示。

$$f_B = K_H X_B \tag{10.19}$$

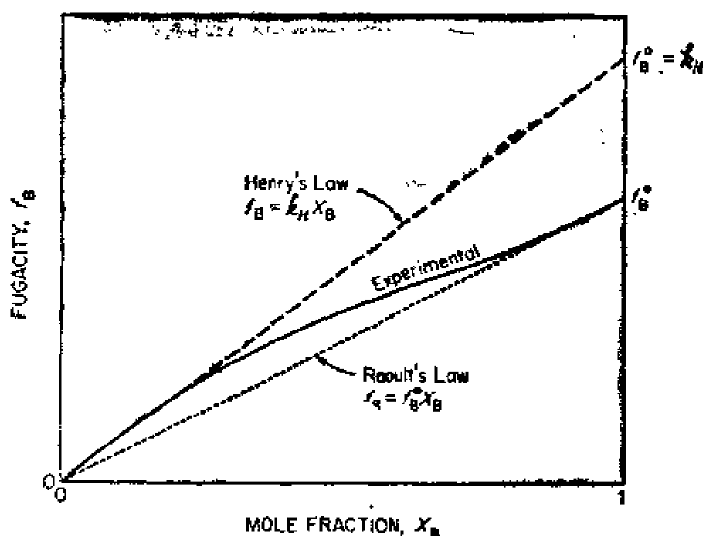


图 10.3 以稀溶液的 Henry 定律为基础，对于溶质 B 的标准状态定义 $[X_B = 1, f_B^\circ = k_H]$

通过外推 Henry 定律直线到 $X_B = 1$，得到标准状态。于是我们看到标准状态的逸度 f_B°，就是等于 k_H（Henry 定律的常数）：

$$f_B^\circ = k_H \tag{10.20}$$

在非理想气体的情况下，这个标准状态是假想的状态。在物理意义上我们可以把它想象为，这种状态中纯溶质 B$(X_B = 1)$具有的性质是当它在溶剂 A 中成无限稀释溶液所具有的性质。在此情况下

$$a_B = f_B / f_B^\circ = f_B / k_H = {}^x\gamma_B X_B \tag{10.21}$$

溶液的组成总是用质量摩尔浓度 m 或摩尔浓度 c 来表示。我们可以用这些量来定义活度和活度系数，对于组分 B：

$$^m a_B = {}^m\gamma (m_B / m_B^\circ) \tag{10.22}$$

$$^c a_B = {}^c\gamma (c_B / c_B^\circ) \tag{10.23}$$

在式(10.22)中 m_B° 是在定义的标准状态下单位质量摩尔浓度（每 kg 溶剂中含 1molB）。在式(10.23)中 c_B° 是在定义的标准状态下的浓度，通常每 dm^3 溶液含 1molB（1 摩尔浓度）。注意，活度系数是无量纲的量。三大活度系数 ${}^x\gamma$、${}^m\gamma$ 和 ${}^c\gamma$ 之间的关系是容易推导出的*。

* S.Glasstone, *An Introduction to Electrochemistry* (Princeton, N.J., D.Van Nostrand Company, 1942), p.134

10.8 从溶液的蒸气压求溶剂和非挥发溶质的活度

让我们来考虑如何从溶液的蒸气压数据来确定溶剂（例如水 A)和非挥发性溶质（蔗糖 B）的活度. 这个重要的方法也曾用来得到氨基酸、肽和生物化学领域中所关心的其他溶质的活度.

蔗糖是非挥发性的，所以 B 在 A 中的溶液上面的总蒸气压与水蒸气的分压 P_A 相等. 如果我们忽略去水蒸气的非理想性的微小校正值，我们能较容易地从 $a_A=P_A/P_A^\circ$ 来得出水的活度 a_A 并制成表. 在特定温度 323.2K 纯水的蒸气压 $P_A^\circ=12.33$kPa 时所得结果如表 10.2 所示. 在水的摩尔分数是 $X_A=0.9665$,蔗糖溶液的蒸气压是 $P_A=11.86$kPa.所以$a_A=11.86/12.33=0.9619$.在此浓度时活度系数 $^x\gamma_A=0.9619/0.9665=0.9952$. 注意：选定在外压力 P° 时纯液体作为溶剂（水）的标准状态. 当 $X_A\to1,a_A\to X_A$ 和 $^x\gamma_A\to1$.

表 10.2 在 323.2K 时水和蔗糖溶液的活度，从蒸气压降低和 Gibbs-Duhem方程式获得

水			蔗糖	
摩尔分数 X_A	蒸气压 (kPa)	活度 a_A	摩尔分数 X_B	活度 a_B
1.0000	12.333	1.0000	0.0000	0.0000
0.9940	12.258	0.9939	0.0060	0.0060
0.9864	12.252	0.9934	0.0136	0.0136
0.9826	12.085	0.9799	0.0174	0.0197
0.9762	11.959	0.9697	0.0238	0.0302
0.9665	11.863	0.9619	0.0335	0.0481
0.9559	11.688	0.9477	0.0441	0.0716
0.9439	11.468	0.9299	0.0561	0.1037
0.9323	11.153	0.9043	0.0677	0.1390
0.9098	10.801	0.8758	0.0902	0.2190
0.8911	10.539	0.8545	0.1089	0.3046

显然，蔗糖的活度不能从其蒸气分压求得，因为蔗糖的蒸气压低得不可测量. 如果是挥发性溶质例如乙醇，我们无疑地会取纯乙醇作为其标准状态并从式 (10.17) 计算其活度. 另一方面，在蔗糖的情况下，我们选择定义的标准状态(Ⅱ)，就溶质来说是以 Henry 定律为基础的.

只要我们在溶质浓度整个范围（从 $X_B=0$ 到所研究的高浓度）知道溶剂（水）的蒸气压就能计算蔗糖的活度. 从 Gibbs-Duhem 方程式如式 (9.11) $n_A d\mu_A+n_B d\mu_B=0$. 从式(10.14),这就变成，

$$n_A d\ln a_A+n_B d\ln a_B=0$$

用(n_A+n_B)来除，我们得到

$$X_A d\ln a_A+X_B d\ln a_B=0$$

用 X_B 来除并积分，我们得到

$$\int_1^2 d\ln a_B = -\int_1^2 (X_A/X_B) d\ln a_A = -\int_1^2 X_A/(1-X_A) d\ln a_A \qquad (10.24)$$

我们希望从测定给出的 a_A 作为 X_A 的函数去计算 a_B。在应用式(10.24)时看来好像有些困难，因为当 $X_B \to 0, X_A \to 1$ 时，这积分趋近于 ∞。为了顺利地避免这个困难，可通过不从 $X_A=1$ 开始积分，而是在溶剂开始遵循 Raoult 定律的 X_A，也就是从 $X_A \doteq a_A$ 开始积分。在此值时 $X_B=a_B$，a_B 是基于 Henry 定律定义的。因此式(10.24)的积分有较低的极限，对应于极稀的溶液。水溶液中蔗糖活度的这样计算的结果如表 10.2 所示。

例 10.4　在 323.2K 时蔗糖溶液上的水蒸气压由表 10.2 给出。从 Gibbs-Duhem 方程式计算蔗糖 B 在 $X_B=0.0561$ 的溶液中的活度及活度系数。

我们画出 $X_A/(1-X_A)$ 对 $\ln a_A$ 的图 10.4，与式(10.24)一致。这是 Gibbs-Duhem 方程式积分的一个例子。我们取一起始点 $a_B=X_B=0.0060$，溶液是很稀的；取一终点浓度为 $X_B=0.0561$。曲线之下这两点间的面积是 2.850，因此 $\ln[a_B(0.0561)/a_B(0.0060)]=2.850$

或　　$a_B(0.0561)=17.283(0.0060)=0.1037$

活度系数　$a_B/X_B={}^x\gamma_B=\frac{0.1037}{0.0561}=1.848$

其他的一些点用相同的方法计算。

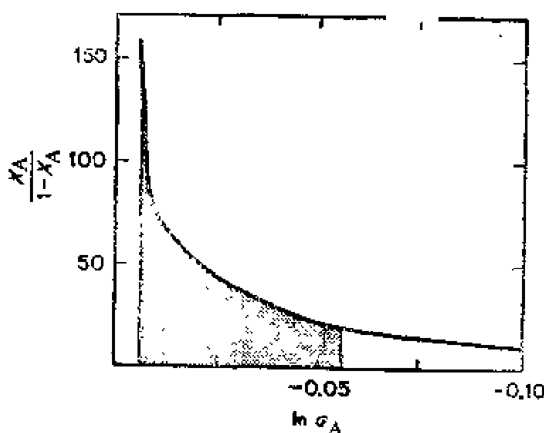


图 10.4　蔗糖 B 在水 A 中的溶液的 $X_A/(1-X_A)$ 对 $\ln a_A$ 的图。曲线下面的面积是 Gibbs-Duhem 方程式(10.24)的积分值

用基于式(10.24)的计算来测定水的活度，等压法*是一种方便的方法。为了测量水的活度，取一组蔗糖溶液作为参考标准是合适的。我们将参考溶液和未知活度的溶液放在开口容器中并放在真空室中，诸如真空干燥器中（图 10.5）。水从高蒸气压的溶液中蒸发并冷凝到低蒸气压的溶液中，直到当这两种溶液的水蒸气压相等时，即达到平衡为止。在这个等压点，在两种溶液中水的化学势相等，因而活度也相等。我们测定两溶液的组成，然后我们知道在测得的溶液组成 X 中的水的活度是与蔗糖溶液中水的活度相同的。通过对不同组成的溶液重复做实验，我们可以从Gibbs-Duhem方程式(10.24)，在所需的组成范围测出 a_A 值，计算出溶质的活度 a_B。用这种方法测定的生物化学领域所关心的一些化合物的质量摩尔浓度的活度系数总结于表 10.3。

---

* 等压法实验的详细情况请参阅 R.F.Platford, "Experimental Methods—Isopiestic" *in Activity Coefficients of Electrolyte Solutions*, ed. *R.M.Pytkowicz* (*Boca Raton, Florida*, *CRC Press*, 1979).

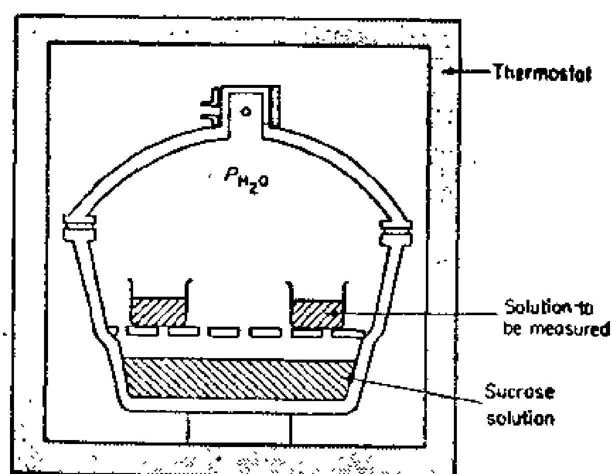


图 10.5　在含有非挥发性溶质的溶液中测定挥发性溶剂的活度的等压法

表 10.3　在 298.15K 某些氨基酸和肽的水溶液的质量摩尔活度系数

化合物	质量摩尔浓度, m					
	0.2	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
甘氨酸	0.961	0.944	0.913	0.854	0.812	0.782
丙氨酸	1.005	1.007	1.012	1.024	1.027	—
苏氨酸	0.989	0.984	0.975	0.959	0.951	0.944
脯氨酸	1.019	1.028	1.048	1.097	1.149	1.205
ε-氨基己酸	0.971	—	0.951	0.942	1.002	1.072
N-甘氨酰甘氨酸	0.912	0.879	0.828	0.745	0.697	—
甘氨酰丙氨酸	0.935	0.912	0.883	0.855	—	—

10.9　溶液中的平衡常数

关系式 $\Delta G^\circ = -RT\ln K_a$ 是普遍有效的，但是它只简单地概括了平衡问题的数学分析。我们可以解释这方程式的主要意义如下：

1. 在化学平衡，$a\text{A}+b\text{B}=c\text{C}+d\text{D}$ 中，定义每种反应物和产物的标准状态。
2. 计算反应的 ΔG°，在反应中所有的组分均处于其标准状态。
3. 总是存在函数 $K_a(T,P)$，由 $K_a=a_C^c a_D^d/a_A^a a_B^b$ 关联平衡混合物中各组分的活度。

为了要得到这平衡混合物的实际组成的任何信息，或者相反的，从平衡组成计算 K，而后计算出 ΔG°，我们必须能够得到活度与某些组成变量的关系式。例如既然 $a^x={}^x\gamma X$，则

$$K_a=\left(\frac{\gamma_C^c\gamma_D^d}{\gamma_A^a\gamma_B^b}\right)\left(\frac{X_C^cX_D^d}{X_A^aX_B^b}\right)=K_\gamma K_x \tag{10.25}$$

注意：K_γ 不是平衡常数，但是能简单地表明活度系数的乘积。通常，当我们改变平衡混合物的组成时，在恒温和恒压下，K_x 将不是常数。但是在某些情况下，当我们改变组成时，K_γ 不会改变许多。实际上，稀溶液中的溶质近似地遵守 Henry 定律；溶剂近似地遵

守 Raoult 定律，我们可以选择标准状态（如上一节所述），所以所有的 γ 趋近于 1. 在此情况下，$K_a \to K_x$ 和 $\Delta G^\circ = -RT\ln K_x$.

这些近似法在一定程度上是满意的，对于溶液中的反应我们将能应用平衡常数 K_x. 让我们不要轻视这样的近似平衡常数，因为实验数据常常并不能证明更精细的处理是有理的. 但是我们无论如何必须保持清醒的头脑，选择 ΔG° 的标准状态. 对于所有的反应物，标准状态应该在 $X=1$. 在溶剂的情况下，应该是纯液体. 在溶质的情况下，这将是假想状态，此时 $X=1$，而分子间的力是与在极稀溶液中的一样.

测定溶液中平衡的一个例子是 Cundall 的早期工作(1895)，N_2O_4 在氯仿中的离解作用——$N_2O_4=2NO_2$. 他的某些数据和计算的 K_x 示于表 10.4.

表 10.4 在 281.4K 时氯仿溶液中 N_2O_4 的离解作用

$10^2X(N_2O_4)$	$10^6X(NO_2)$	$10^{11}K_x$	$c(N_2O_4)$ $moldm^{-3}$	$10^3c(NO_2)$	10^5K_c
1.03	0.93	8.37	0.129	1.17	1.07
1.81	1.28	9.05	0.227	1.61	1.14
2.48	1.47	8.70	0.324	1.85	1.05
3.20	1.70	9.04	0.405	2.13	1.13
6.10	2.26	8.35	0.778	2.84	1.04
		平均8.70			平均1.09

我们也包括按照浓度 c 的平衡常数计算值，

$$K_c = \frac{c_{NO_2}^2}{c_{N_2O_4}} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

请特别注意，K_C 的应用暗示从 $\Delta G^\circ = -RT\ln K_a$ 导出 K_c 是基于新的和特殊选择的标准状态. 于是我们必须有一组新的活度系数 ${}^c\gamma$，因此 $a={}^c\gamma c$ 当 $c\to 0$，${}^c\gamma\to 1$ 和 $K_a\to K_c$. 我们定义对应的标准状态是溶质的浓度 $c^\circ = 1moldm^{-3}$ 时的假想状态，而其环境与在极稀的溶液中相同.

标准状态的选择与 K_X 一致，我们可从表 10.4 中得到反应 $N_2O_4=2NO_2$ 的 K_X，

$$\Delta G^\circ_{(x)} = -RT\ln K_X = 54.20kJmol^{-1}$$

标准状态的选择与 K_c 一致，我们可从表 10.4 得到 K_c

$$\Delta G^\circ_{(c)} = -RT\ln K_c = 26.73kJmol^{-1}$$

看过这实例，明智的化学家会记住下面的警告：对于溶液中的反应，应用 ΔG° 值是愚蠢的，除非你可以肯定，这些溶液反应是基于精确的标准状态上.

10.10 在水溶液中生物化学物质的 ΔG_f°

在水介质中进行的生物化学反应要仔细地控制 pH 和离子浓度. 这些状况与通常在气体或非极性液体中的反应是十分不同的，存在一个热力学数据转换的问题，即从通常的量热工作的标准状况到生理学研究的状况. 例如我们可以从生成焓和热力学第三定律熵得到生物化学化合物在结晶状态 298.15K 时的 ΔG_f°. 这种热力学数据的实例由表 10.5 给出.

表10.5 在298.15K 时氨基酸和肽的热力学数据[a]

化合物	结晶态			水溶液		
	ΔH_f° (kJmol^{-1})	ΔS_f° (JK^{-1}mol^{-1})	ΔG_f° (kJmol^{-1})	溶解度（质量摩尔浓度饱和溶液）	m_γ	$\Delta G_f^{\circ\,b}$ (kJmol^{-1})
DL-丙氨酸	-563.6	-644	-372.0	1.9	1.046	-373.6
DL-丙氨酰甘氨酸	-777.8	-967	-489.5	3.161	0.73	-491.6
L-天冬氨酸	-973.6	-812	-731.8	0.0377	0.78	-723.0
甘氨酸	-528.4	-431	-370.7	3.33	0.729	-372.8
甘氨酰甘氨酸	-745.2	-854	-490.4	1.7	0.685	-490.8
DL-亮氨酸	-640.6	-975	-349.4	0.0756	1.0	-343.1
DL-亮氨酰甘氨酸	-860.2	-1310	-469.9	0.126	1.0	-468.4

a. 从 F.H.Carpenter, *J.Am. Chem Soc.*, 82, 1120(1960)，参考所给出的原始资料。

b. 对于偶极离子类在标准状态 $^ma=1$。

通过生理介质水溶液中反应的 ΔG 来测定生物化学反应的亲合力，这样，我们希望知道在水溶液中作为溶质的化合物的 $\Delta G_f^\circ(W)$ 而不是结晶状化合物的$\Delta G_f^\circ(C)$. 合适的标准状态通常是以质量摩尔浓度为标度的单位活度，即在 $^ma=1$.我们能用两步过程从 $\Delta G_f^\circ(C)$ 容易地计算 $\Delta G_f^\circ(W)$：

1. 将晶体溶于水中形成饱和溶液. 因为在饱和溶液中晶体和溶质处于平衡，所以这一步 $\Delta G=0$。
2. 溶质活度从在饱和时的值 $a_{饱和}$ 改变到在标准状态时的值 $a=1$,计算 ΔG：

$$\Delta G=RT\ln\frac{1}{a_{饱和}}=RT\ln(^m\gamma m)^{饱和} \tag{10.26}$$

为了实现此计算，我们除了需要知道饱和溶液的质量摩尔浓度之外，还要知道以质量摩尔浓度为标度的活度系数。因此

$$\Delta G_f^\circ(W)=\Delta G_f^\circ(C)-RT\ln(^m\gamma m)^{饱和} \tag{10.27}$$

例10.5 在298.15K 时，甘氨酸在水中的溶解度是3.33质量摩尔浓度，$\Delta G_f^\circ(c)=-370.7\text{kJmol}^{-1}$. 计算 $\Delta G_f^\circ(W)$.

从表10.5中得，$^m\gamma=0.729$.因此从式(10.27)

$$\Delta G_f^\circ(W)=-370.7\text{kJmol}^{-1}-(8.314\times10^{-3}\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298.15\text{K})\ln(3.33\times0.729)$$

$$=-370.7-2.2=-372.9\text{kJmol}^{-1}$$

对于有兴趣的反应我们可应用 $\Delta G_f^\circ(W)$ 值计算平衡常数 K_a. 实际上，生理介质不是纯水，对于精确的计算我们希望知道含有无机盐以及有机溶质的特定溶液的各种活度系数。而且对于在温血动物体内的生物化学反应来说温度 310K 左右较 298K 更适当些.

许多重要的生物化学化合物是酸或者是碱，而且介质的 pH 对亲合力和平衡常数有相当大的影响. 幸而生理介质是缓冲良好的，pH 接近于 7.0. 因此通常假定氢离子浓度为 10^{-7}moldm^{-3} 是有根据的。但是若在某给定的反应中 H^+ 是消耗或释放出来，推动力 ΔG 将对 pH 敏感. 在300K H^+ 浓度从单位活度稀释到 10^{-7}moldm^{-3} 的 ΔG 约为 $\Delta G=$

$RT\ln(10^{-7}/1) = -40.2\text{kJmol}^{-1}$.

例10.6 从表10.5的数据，在298K合成简单的二肽，通过反应：丙氨酸＋甘氨酸→丙氨酰甘氨酸＋H_2O，求$\Delta G°$和K_a。

氨基酸$NH_2—CHR—COOH$存在于中性溶液中，主要是偶极离子$NH_3^+—CHR—COO^-$，式中R代表氨基酸的侧链.我们将忽略pH的作用并假设所有的反应物和产物完全以偶极离子形式存在.液态水的$\Delta G_f°$是-237.0kJmol^{-1}。

因此 $\Delta G° = (-491.6-237.0)-(-373.6-372.8) = 17.8\text{kJmol}^{-1}$

$K_a = \exp(-\Delta G°/RT) = 7.60\times10^{-4}$，在298.15K

我们可以得出结论：从氨基酸水溶液中合成肽键将不会在可感知的程度上自发地产生。在活细胞中，这合成反应与另一反应，腺苷三磷酸(ATP)的水解相伴随发生，后者的ΔG具有大的负值.

10.11 非理想溶液与理想溶液的偏差

仅有少数溶液在浓度的全部范围遵守Raoult定律。因此，大多数理想公式的实际应用局限于稀溶液。当溶液较稀时，溶质B的行为更接近于Henry定律所给定的。Henry定律是一个极限定律，所有溶质在非常稀的极限时遵守，如$X_B\to0$时。溶剂的行为，当溶液变得越稀时更接近于Raoult定律。在非常稀的极限，如$X_A\to1$时所有溶剂遵守Raoult定律，它也是极限定律。

非理想溶液的性质根据它们与理想性的偏差来研讨是方便的。1900年左右Jan von Zawidski首先对溶液蒸气压进行广泛地测量。溶液中各组分的蒸气分压提供了其化学势或活度的直接量度。与理想性的偏差可以分为两种类型：$a_A>X_A$或$\gamma_A>1$的情况是*正偏差*；$a_A<X_A$或$\gamma_A<1$的情况是*负偏差*。在某些情况下，一溶液在某浓度范围具有正偏差，而在另外的浓度范围却具有负偏差，

水和二噁烷体系与Raoult定律表现出正偏差。在溶液上面水和二噁烷的蒸气分压如图10.6(a)所示。理想溶液中分压应遵循图中的虚线。通过蒸气分压高于理想溶液的计算值来表示正偏差。溶液中各组分的逸出趋势相应地高于单独的纯液体的逸出趋势。这个作用可由溶液中不同组成之间的内聚力要小于纯液体中的这种力来解释。用比喻来说：这些组分自己单独在一起要比混合起来时乐意些；他们不爱交际。科学的说法：将纯液体看成是处于化学势低的状态.当生成溶液时发生与Raoult定律的正偏差，体积和焓增加，$\Delta V>0$，$\Delta H>0$。在水溶液中常观察到正偏差。纯水的分子本身强烈地缔合，而第二种组分的加入会在某种程度上破坏了水的结构，因而蒸气分压会增加。

例10.7 计算35°C时水和二噁烷溶液的摩尔分数为0.50时它们的活度系数。

从图10.6(a)，在$X_B=0.50$，$P_B=6.53$，$P_A=4.20$，$P_A^\circ=5.63$，$P_B^\circ=8.00$，单位均为kPa，于是

$$\gamma_A = a_A/X_A = (P_A/P_A^\circ)/X_A = 1.49$$

$$\gamma_B = a_B/X_B = (P_B/P_B^\circ)/X_B = 1.63$$

氯仿＋丙酮体系与Raoult定律呈现负偏差。蒸气分压如图10.6(b)所示。在这种情况下，一种组分从溶液中的逸出趋势小于从纯液体中的逸出趋势。这个事实可能是由于溶液中不相同的分子之间的吸引力要大于纯液体中相同分子之间的吸引力。在某些情况下，

在溶液中不同组分之间可能发生有效的缔合或生成化合物。在负偏差的所有情况下，我们观察到混合时体积缩小和焓减少。

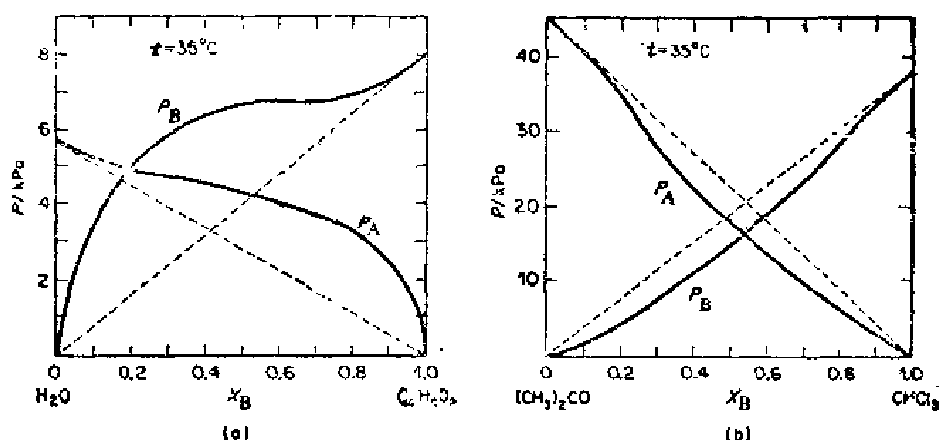


图10.6 P-X图

(a) 与 Raoult 定律正偏差——二噁烷＋水体系，(b) 与 Raoult 定律负偏差——丙酮＋氯仿体系

10.12 沸点图

与理想性有足够大的正偏差可以导致在 P–X 图中有最高点，而有足够大的负偏差时则有最低点。图 10.7(a) 表示了这种行为的图解。在蒸气压曲线的极高点和极低点处，蒸气相和液相必须具有相同的组成。

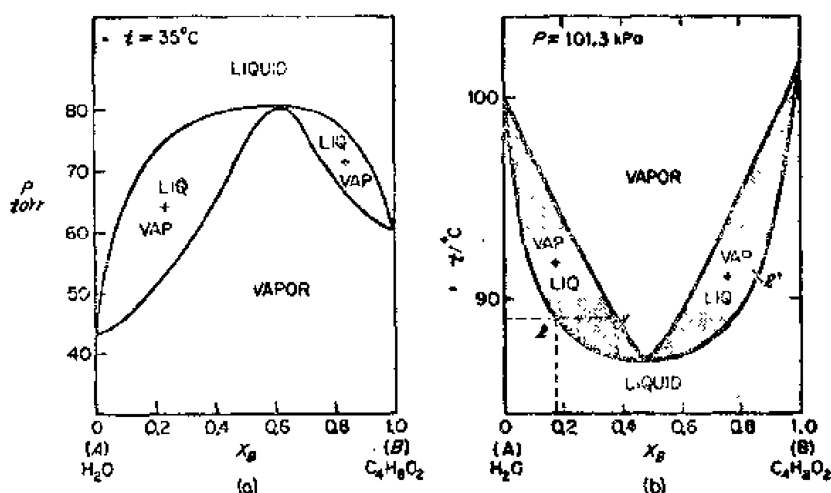


图10.7 二噁烷＋水体系与 Raoult 定律正偏差的图解

(a) 在35°C 时 P-X 图；(b) 在 101.325kPa 下的 T—X 图（正常的沸点图）

图 10.7(a)的 P–X 图中与图 10.7(b)的沸点(T–X)图中具有对应点。P–X 曲线的极高点对应于 T–X 曲线的极低点。

在沸点图中对应于最高点或最低点的组成的溶液叫做恒沸点溶液(*azeotropic solution*，从希腊文 *zein* 煮沸和 *a-tropos* 不改变而来)，因为在沸腾时其组成不改变。所以在常压下这样的溶液不能通过蒸馏来分离。事实上曾经想象他们是真正的化合物。若改变总压，则

恒沸点溶液的组成会改变. 因此恒沸混合物并不服从定组成定律，该定律却适用于所有的气态化合物.

有最高或最低沸点体系的蒸馏可通过参考图 10.7(b) 来讨论. 如果组成为 l 的溶液的温度升高，在 $t=89℃$ 时就开始沸腾. 首先蒸馏出的蒸气具有 v 组成，其 B 组分含量大于原来的液体. 因而残液就变得含更多的 A；如果将蒸气继续不断地移出，则残液的沸点会升高，而其组成沿着液相曲线从 l 到纯 A. 若进行分馏最后分离出纯 A 和恒沸溶液. 相似地，原始组成为 l' 的溶液则分离出纯 B 和恒沸混合物.

10.13 液体在液体中的溶解度

如果与 Raoult 定律的正偏差变得足够大时，将不再能形成一系列不同组成的溶液. 当一种组分逐步加入到另一组分中，最后达到极限溶解度，再继续下去则分离成两个不同的液相. 通常是，但并非总是增加温度有助于增加溶解度，因为热动能克服组分自由混合的阻力. 换句话说，$T\Delta S$ 项在 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 中变得更重要了. 表现出与理想性有大的正偏差的溶液，当被冷却时常会分成两相.

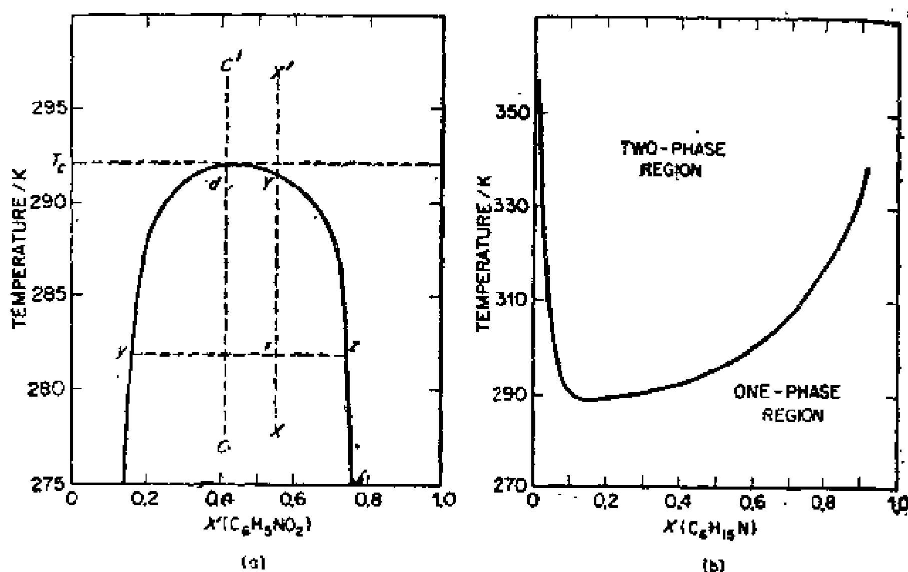


图 10.8 (a) 正己烷+硝基苯体系的 T-X 图.(b) 三乙胺+水体系的 T-X 图

一个实例是正己烷+硝基苯体系，其 T–X 图如图 10.8(a) 所示. 用点 x 表示组成和在该温度下，两相共存，用 y 和 z 表示共轭的溶液. 通常两相的相对量正比于联线两线段之长. 当温度沿着等浓度线 XX' 增加. 富正己烷的相其量减少和富硝基苯的相其量增加. 最后，在 Y 点富正己烷的相完全消失.

对应于 T–X 曲线最高点的组成叫做*临界组成*，在最高点时温度是*临界溶解温度*或*高会溶温度*. 当具有临界组成的两相体系被逐渐加热时[如图 10.8(a) 中的直线 CC']，不是一个相的逐渐消失. 甚至在最高点 d 的附近，联线的线段比率实际上保持常数. 两共轭溶液的组成逐渐彼此靠近，直到达 d 点，两相间的界线突然消失而留下一相.

慢慢降低温度当趋近于临界温度时，观察到奇妙的现象. 正当单一均匀相变为不同的两相之前，溶液弥漫着珠光乳白色. 这种临界乳白色是由于光从有微弱不同密度的小区域

散射而造成的，它在溶液中有时出现有时消失是因为不同的两相的微观起伏现象。X 射线研究已揭示出这样的区域甚至可持续到临界温度之上几度。

有些体系具有低会溶温度。当温度较高时存在两个部分混溶的溶液，当足够冷却时就变成完全互溶了。图 10.8(b) 中三乙胺＋水体系是一个实例。在 P° 时具有低会溶温度 290K。这暗示当温度下降到这点时溶解度增加得很多。

最后，发现同时具有高和低会溶温度的体系。在高压时这是更普遍的情况，我们可以预料到所有具有低会溶温度的体系，在足够高的温度和压力下会出现高会溶温度。在不同压力时，2-丁醇＋水体系是一个实例，示于图 10.9 中。

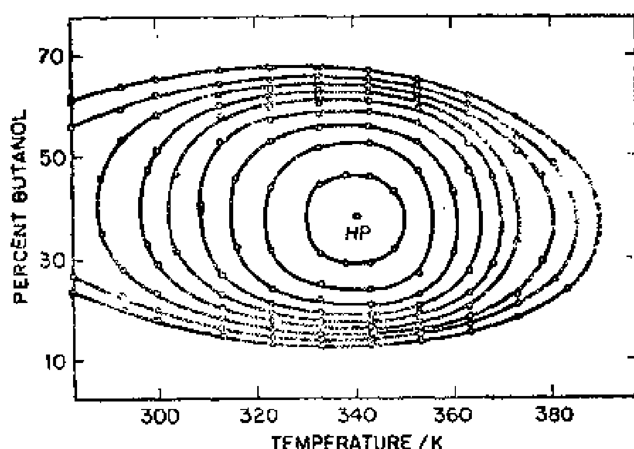


图 10.9 压力对 2-丁醇＋水体系的温度-溶解度图的影响。等高线的间隔为 10^7Pa.在 8.56×10^7Pa 和 340K 时，体系具有超临界点 HP，超过它仅出现一相.IT.Moriyoshi, S.Kaneshine, K.Aihara and K.Yabumoto. *J. Chem. Thermo*.7,537(1975)]

10.14 不互溶液体的蒸馏

一对部分互溶的液体，异丁醇和水，在 P° 时的沸点图示于图 10.10.为了正确评价包含在这样的图中的有趣信息，让我们设想混合 20g 异丁醇和 80g 水并在常压 P° 下，我们加热体系时跟踪其行为。首先考虑体系在 83.5℃，即在相图上的 P 点。根据杠杆规则，组成为 X 和 Y 的两相的质量比将是

$$\frac{\text{水在异丁醇中}}{\text{异丁醇在水中}}=\frac{PX}{PY}$$

于是这体系包含组分 Y 为 19.5g 和组分 X 为 80.5g。

当温度达到 89℃，开始出现蒸气。蒸气的组成由点 Z 给出，含异丁醇 61.5%。现在平衡时三相共存。根据相律 $f=c-p+2$；$c=2$ 和 $p=3$ 时，$f=1$.只有一个自由度，且这已经被常压 P° 的条件所用掉。压力 P° 等于水和异丁醇蒸气压之和。温度固定在 89℃ 并且不能改变，除非引起两相中的一相消失。

但是当温度一旦超过 89℃，则富异丁醇相就消失，体系在 Q 点进入两相区。沿着 QT 进一步增加温度，到达 T 点液相消失。

着重指出，当两个部分互溶的液体 A 和 B 与一蒸气相平衡时，对于两个溶液中每个组分的蒸气分压必须相同。例如，若将苯和水在 25℃ 下混合，就形成两个不互溶层，一层含

0.09%苯和99.91%水；另一层含99.81%苯和0.19%水。在这两种溶液的上面苯的分压是相同的，为11.3kPa。

若两个部分互溶的液体在P°时蒸馏，当它们的蒸气压力之和等于外界压力P°时，则体系沸腾。因此，较难挥发的液体如果与一较易挥发的液体混合，则可以在更低些的温度来蒸馏。有机液体的水蒸气蒸馏就是应用这个原理的。

例10.8 将与水不互溶的液体A水蒸气蒸馏，得到200ml馏出物，其中含57.2ml的A。蒸馏的沸点是98.2℃，气压计压力为100 kPa。在98.2℃时水的蒸气压是94.9kPa。液体A的密度相对于水为1.83。A的摩尔质量M_A是多少？

在98.2℃时，A的分压是$P_A=100-94.9=5.1$kPa，现在

$$\frac{P_A}{P_W+P_A}=X_A=\frac{m_A/M_A}{m_A/M_A+m_W/M_W}$$

$$m_A=57.2\times1.83=104.7\text{g} \qquad m_W=142.8\times1.00=142.8\text{g}$$

因此$\dfrac{5.1}{100}=\dfrac{104.7/M_A}{104.7/M_A+142.8/18.0}$；$M_A=246\text{gmol}^{-1}$

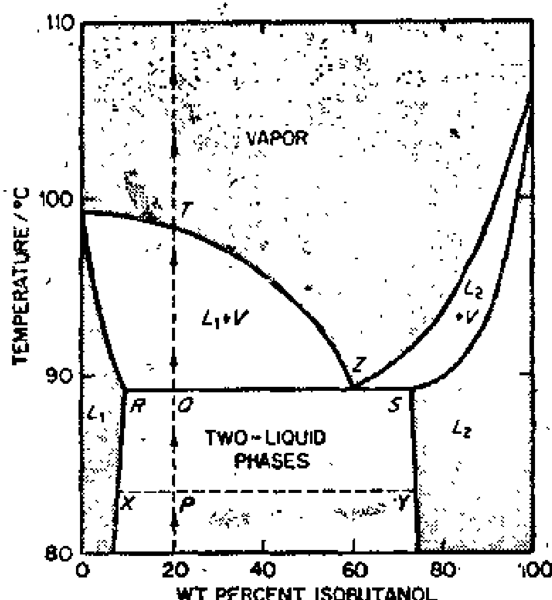


图10.10 两部分互溶液体，水+异丁醇体系在P°时的沸点图.溶液L_1是异丁醇在水中的溶液，L_2是水在异丁醇中的溶液

10.15 油和水的混合物

在另一个世界上，生物具有由聚硅酮做成的肌肉，可能会在液体氨的海洋中游泳；但是在地球上，生命是确定地以油和水为基础的。生命依靠于细胞的存在，细胞依靠细胞膜的存在。细胞膜结构的主要成分是一层仅两分子厚的类脂化合物（双脂层）。不同的蛋白质分子结合在类脂化合物层中并连接在其表面上。当这些油性的薄膜封入小体积的水介质，在其中熵减少的过程在消耗掉环境增加的熵的情况下能够发生，因而生命的进化变成可能。

尽管谚语常说油水不相溶，但是碳氢化合物能溶于水达到一定极限程度，研究这种溶液的热力学帮助我们去说明在生物体系中蛋白质和类脂化合物在水介质中的行为。例如，考虑某些碳氢化合物的溶解度，(1)在水中(2)在正庚烷中。若我们以μ_i^w代表溶质在水中的化学势和以μ_i^l代表在庚烷中的，从式(10.14)可得，

$$\mu_i^w=\mu_i^{\circ w}+RT\ln X_i^w+RT\ln\gamma_i^w$$

$$\mu_i^l=\mu_i^{\circ l}+RT\ln X_i^l+RT\ln\gamma_i^l$$

X_i^w、X_i^l和γ_i^w、γ_i^l是碳氢化合物在两种溶剂中的摩尔分数和活度系数。溶质在两种溶剂中的化学势之差是$\mu_i^w-\mu_i^l$。就目前的目的而言，我们可以假设活度系数近似为1（水溶液是

非常稀的，而碳氢化合物溶液包含两个在化学上相似的组分）．称 $RT\ln X_i^w$ 和 $RT\ln X_i^l$ 项为化学势的混合部分，来源于希腊文混合槽(*mixing bowl*)．这些项归因于混合熵，是统计的效果，这对两种溶液应是相同的，因而可以从我们的比较中省略．

表 10.6　在 298K 时碳氢化合物从正庚烷转移到水中的热力学数据

溶　质	$\mu_i^{\circ w}-\mu_i^{\circ l}$ ($Jmol^{-1}$)	$H_i^{\circ w}-H_i^{\circ l}$ ($Jmol^{-1}$)	$S_i^{\circ w}-S_i^{\circ l}$ ($JK^{-1}mol^{-1}$)
C_2H_6	16300	−10500	−88
n-C_3H_8	20500	−7100	−92
n-C_4H_{10}	24700	−3350	−96
C_6H_6	19200	2500	−54

于是我们能用标准化学势之差来比较两种溶液．表 10.6 给出几种碳氢化合物在水中和庚烷中的 $\mu_i^{\circ w}-\mu_i^{\circ l}$．这些数值是溶质从庚烷转移到水中的 $\Delta\mu_i^\circ$．数值都是正的，表示转移是热力学上不利的过程．正丁烷在正庚烷和水之间的 $\Delta\mu_i^\circ$ 在 300K 时为 24700$Jmol^{-1}$，对应于平衡常数(在此情况下是溶质在两种溶剂之间的分配系数)为 exp (24700/8.314×300) $=2\times10^4$．正丁烷宁愿在正庚烷中而不愿在水中，这是清楚的，因此我们甚至可以叫正丁烷分子为疏水的或“憎水的”．

当我们将 $\Delta\mu_i^\circ$ 解析为熵和焓的贡献时，惊奇地得到，

$$\Delta\mu_i^\circ=\Delta H_i^\circ-T\Delta S_i^\circ$$

从式(8.38)，$(\partial\mu_i^\circ/\partial T)_P=-\Delta S_i^\circ$，所以从正丁烷在正庚烷和水之间的分配系数与温度依赖关系的数据，我们能够得到 ΔS_i°．结果列在表 10.6 中，表明正丁烷从正庚烷中转移到水中竟然是放热的，即丁烷在水中的能态低于在正庚烷中．另一方面，正丁烷从庚烷转移到水中熵明显地减小并 $T\Delta S_i^\circ<0$ 多于抵消负的 ΔH_i° 项，所以转移作用的 $\Delta\mu_i^\circ$ 是正的．

什么能引起熵这样大的减小呢？由于限制了丁烷分子在水中的运动而在庚烷中不受限制，这是不可能的；实际上丁烷分子的运动（转动、振动、平动）在两种溶剂中几乎是相同的．最有利的解释是水的结构异常地敏感，被溶解的溶质分子所局部变型．正常情况下水具有一个打开的氢键结构（见图 30.5)．在邻近的水分子间的氢键能取许多不同的定向．在溶解的丁烷分子附近，水的结构受到破坏变成低熵的结构，氢键的构形变得更受约束．

在这些溶液中，我们发现的熵因子在许多生物化学反应中也是重要的．认为蛋白质分子有两种不同的形态，一种是无规线圈，另一种是有序的球状结构．在真空中无规结构有较高熵的优势．然而，以非极性侧链聚集在一起的方式，线圈可合拢成球形结构，由此降低油性侧链和水之间的接触面积．当发生这情况时，溶质对水结构的效应降低，更多的水能恢复到正常的高熵结构．折叠的净效应是引起熵的增加，和构象的改变，从无规线圈→球形结构，有利于净的 $\Delta S>0$．这个效应称为疏水作用．

习　题

1．测得在 333K 时 CO_2 的摩尔体积：

P(kPa)	1318	3589	5436	7567	8648
$V_m(cm^3mol^{-1})$	2000	666.7	400	250	200

计算在 333K 以及 $P=10^3$, 2×10^3, 4×10^3 和 8×10^3kPa 时 CO_2 的逸度 f 和逸度系数 γ.并与由牛顿图所得结果进行比较。

2. 气体遵守 Berthelot 状态方程式（第25页），表明，

$$\ln\gamma=\frac{9}{128}\frac{T_c}{P_cT}\left(1-\frac{6T_c^2}{T^2}\right)P$$

计算在 300K 和 10^4kPa 时 C_2H_4 的 γ 和逸度（见表 2.3）。
计算 μ(300K, 10^4kPa) $-\mu^\circ$(300K)。

3. 指出气体遵守 Virial 方程式，$PV_m/RT=1+B'P+C'P^2$，有 $\ln\gamma=B'P+\frac{1}{2}C'P^2$. 因此指出差值，$\Delta G_m=G_m(\text{真实})-G^m(\text{理想})=RT\left(B'P+\frac{1}{2}C'P^2\right)$. 例如：$N_2$ 在 273K 时，$B'=-4.59\times10^{-4}atm^{-1}$, $C'=2.31\times10^{-6}atm^{-2}$.计算在 273K 和 4.00MPa 时的 ΔG_m。
4. 反应 $BeO(c)+Cl_2=BeCl_2(g)+O_2$，$\Delta G^\circ=4.184(123200-47.8T)$Jmol^{-1}. 在用 100kPa 的 Cl_2 处理 $BeO(c)$时，为了得到 $BeCl_2$ 的分压为 1kPa，需要什么温度。
5. $3C_2H_2(g)=C_6H_6(g)$.在 1000K 和 100kPa、1000kPa、10000kPa 时，计算 C_2H_2 转化为 C_6H_6 的平衡转化（率），(a) 作为理想的气体反应；(b) 用牛顿图得到的逸度系数。
6. $SO_3(g)=SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2$. 平衡常数是：

$T(K)$	800	900	1000	1100	1170
$\log K_p$	−1.494	−0.816	−0.268	0.199	0.446

(a) 计算在 1000K 时的 ΔG°、ΔH° 和 ΔS°。
(b) SO_3 气体在 $P^\circ=101.325$kPa 下通过在 1000K 的催化剂，计算在气体产物中 SO_2 的 mol%。
(c) SO_3 气体用惰性的 N_2 稀释到 5mol%，总压为 101.325kPa；并如(b)处理，计算产物中 SO_2 的 mol%。
(d) O_2 和 SO_2 的摩尔比 $O_2/SO_2=2$（即氧过剩），将其通过催化剂，压力为 101.325kPa 和 50662.5kPa.计算产物中 SO_3 的 mol%，(1) 假设为理想气体，(2) 用基于牛顿图的逸度。临界常数 T_c, P_c: SO_2(431K, 7872.9525kPa), SO_3(490K, 8491.035kPa)。

7. 在 661K 时 K(l)的蒸气压为 0.433kPa，Hg 是 170.6kPa.在 50mol% K 和 Hg 的溶液上面蒸气分压 P(K) = 0.142kPa，P(Hg) = 1.73kPa。计算熔化的 K 和 Hg 的活度和活度系数。计算在 661K 时混合0.5molK 和 0.5mol Hg 的 ΔG_m.若混合 ΔS_m 是理想的，计算混合 ΔH_m。
8. 在 50℃ 时丙酮和氯仿溶液，在液体中丙酮的摩尔分数 X_A^l，在蒸气中为 X_A^v，溶液的总蒸气压 P(kPa) 是：

X_A^l	0	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900	1.000
X_A^v	0	0.071	0.165	0.279	0.408	0.550	0.684	0.789	0.890	0.955	1.000
P	69.5	66.0	63.2	61.7	61.3	62.5	65.2	68.1	72.0	76.8	81.6

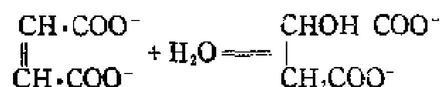
计算两种组分的活度和活度系数，并将它们作为 X_A^l 的函数作图. 从 a_A 的结果,通过计算 $a(CHCl_3)$ 值，说明 Gibbs-Duhem 方程式(10.24)的应用.

9. 在 1450°C时将 FeO 溶解于熔融的 CaF_2 中，当 $X(FeO)=0.02$ 时，其活度相对于纯固体FeO 是 0.60.计算在 1450°C时的 μ(FeO 熔融) $-\mu$(FeO).
10. 在 298K 时与 0.200 质量摩尔浓度的甘氨酸溶液成等压平衡的 N-甘氨酰甘氨酸水溶液的质量摩尔浓度应是多少？（见表 10.3).
11. 在 37°C,pH = 7 时,ATP 水解,ATP + H_2O = ADP + P_i(此处 P_i 是无机磷酸盐).$K_c=1.30\times10^5$(标准状态 $c^\circ=1$molL^{-1}).若 $\Delta H^\circ=-20.1$kJmol^{-1},计算在 25°C 时的 K_c.
12. 当将具有 $X_B=0.100$ 的溶液 100cm^3 用水稀释到 1000cm^3，在 50°C 时每摩尔蔗糖 B 的 ΔG° 是多少？（见表 10.2).
13. 反应



在 300.5K 时平衡常数是 1.95×10^2，当 $c^\circ=1$molL^{-1}。当 NH_4^+ 和丁烯二酸的起始浓度分别为 0.30molL^{-1} 和 0.03molL^{-1} 时，计算丁氨二酸盐的平衡浓度.

14. 丁烯二酸水解生成苹果酸，



$\Delta G^\circ(298K)=-3.68$kJmol^{-1} 和 $\Delta H^\circ=-14.9$kJmol^{-1}（标准状态 $c^\circ=1$molL^{-1}). 计算在 37°C 的 K_c.

15. 在 25°C时 N-甘氨酰甘氨酸 G_2 在 1.00 质量摩尔浓度水溶液中的活度系数由 $\log\gamma=-0.128$ 给出. 计算在这些条件下 G_2 的 $\mu-\mu^\circ$.
16. 硝基苯和水在压力为 97.575975kPa,$T=371.4$K 时进行水蒸气蒸馏. 在该温度 T 时水的蒸气压为 94.941525kPa. 计算蒸馏每 1kg 水时将蒸馏出硝基苯的质量是多少？

第11章　相转变和相平衡

本章是介绍有关两相或多相平衡的各种体系，它们有着重要的实际的和理论的意义。相平衡支配着众行星的地质化学结构；它们支配着诸如合金和陶器类工业材料的性质；以及提供导致温度接近到绝对零度的技术和在此时出现的全部惊人现象。讨论相平衡是以三个基本原理作为基础：(1) Gibbs 相律，$f=c-p+2$；(2) Gibbs 函数 G 的应用和应用化学势 μ 来详细说明平衡情况；(3) 以图形来表示体系的性质，这种图就叫相图，它们指出 P（压力），T（温度），C（浓度）等状态变量与平衡的关系。这些原理将在讨论以下几种体系中被用到。

11.1　相之间的平衡条件

假设某一体系含有几个物种 $i=(1,2,3$ 等) 分布于 a 和 b 两相之中，其平衡条件为 $T^a=T^b,P^a=P^b,\mu_i^a=\mu_i^b$（对每个 i 而言）。如果第一个条件不成立，则 a 相和 b 相之间有热的流动而破坏了平衡。因此 $T^a=T^b$ 是两相之间热平衡的条件。如果第二个条件不成立，一相将膨胀到另一相中去。因此 $P^a=P^b$ 是机械平衡的条件。如果第三个条件对某一组分 i 不成立的话，则将会因扩散或化学反应使该组分从一相流向另一相，因此 $\mu_i^a=\mu_i^b$ 是化学平衡的条件。

11.2　纯物质——单组分体系

根据相律，当 $c=1,f=3-p$，就可能出现三种情况：即 $p=1,f=2$，为双变量体系；$p=2,f=1$ 为单变量体系；$p=3,f=0$ 为无变量体系。

因为最大自由度为 2，对单组分体系的平衡，可以用平面图来表示，最方便的方法，选用 P 和 T 作为变量。如在体系中欲同时显示体积变化，我们可建立 PVT 面三维相图。在这面上的每一点，表示该物质的一组平衡值。通常用每摩尔体积(V_m)或每克体积(V) 来作图。

图 11.1 表示 CO_2 的 PVT 图。CO_2 在冻结时体积是收缩的。因为在冻点时这固体的密度是大于其液体密度。与 Clapeyron-Clausius 方程(8.22)一致，其冻点随着压力而增加。在冻结时体积膨胀的物质，像水那样，其固-液面的斜率将取与 CO_2 相反的方向。

在这 PVT 图上，我们保持温度不变增大压力(P)，以观察一根等温线。我们由 a 点开始，CO_2 气体在这一点相应的压力 $P=100\text{kPa},T=293\text{K}$ 和 $V_m=24600\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$。随着加大压力，体积沿着 ab 线减少，直至 b 点 CO_2 液态开始形成。b 点的压力为 5.70MPa，而与液体平衡的蒸气摩尔体积 $V_m=230\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$。在 c 点的液体的摩尔体积 $V_m=56.5\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$。$bc$ 线是一条连接线；其连接的各点代表处于相互平衡的相。在 293K 等温线上，压力保持在 5.70 MPa 不变，直到 c 点蒸气完全转变为液体。增大压力到 c 点之上就是纯粹液相。液相压

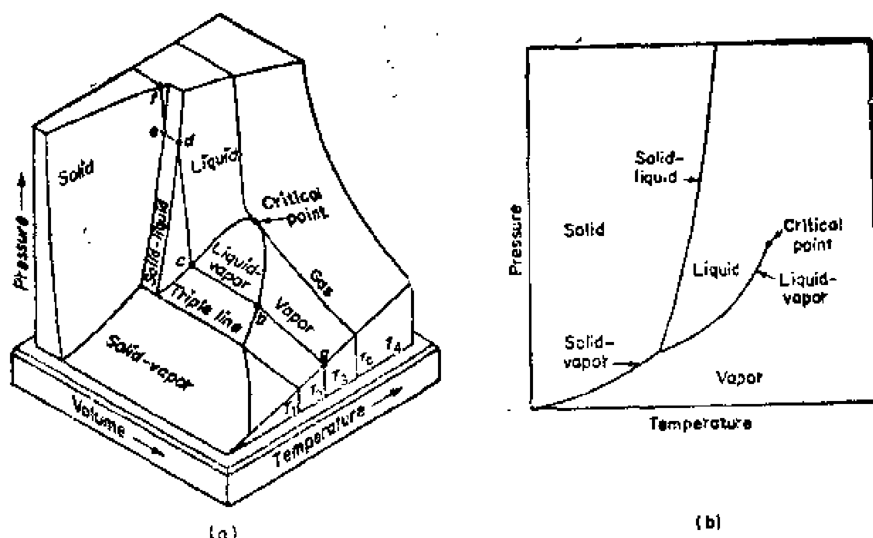


图11.1 (a) CO_2 的 PVT 图，该物质在结冻时收缩. (b) PVT 面在 PT平面上投影图. [引自 F.W. Sears, An Introduction to Thermodynamics,The Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics(Cambridge, MA:Addison Wesley Publishing Co.,1953)]

缩性很小，以致这等温线上升陡峭，直至它与熔点曲线相交于 d 点. d 点非常靠近 502MPa, 293K. 在此压力下的液体和固体 CO_2 的密度没有被直接测定过，虽然 Bridgman 测定过在图上由 d 至 e 的冰冻过程中减少的体积 ΔV_m 为 3.94 cm^3mol^{-1}. 我们能估出在 d 点液态 CO_2 的体积 V_m 约为 35cm^3mol^{-1}. 因此在 e 点固态 CO_2 的 V_m 约为 31cm^3mol^{-1},对固态 CO_2 进一步压缩，等温线沿着 ef 线和 ef 线之上继续延伸.

图 11.1 还出示了 PVT 面在 PT 平面上的投影. 面 PT 投影图常用作为相律图解的图. 在 PT 图上，两相平衡的状态是用线表示的.

在足够高的压力下，固态 CO_2 在气-液转变的临界温度之上还能够存在. 关于固-液转变临界点是否确实存在,有过一番热烈的争论. 目前,持"否定"的看法似乎占优势. 因为固液转变论点的基础，是需要物质结构的对称性发生改变. 因此一个对称的晶体结构和一个各向同性的液体之间的状态连续性是不可能的.

11.3 相变时热力学函数的行为

对于纯物质来说，其化学势 μ_i 就是它 1mol 量时的 Gibbs 自由能 G_i. 图 11.2 表示在相变过程中 G_i 和另外热力学函数的行为. 举个实例，在标准态 $P^\circ=101.32$kPa 下，我们用 1mol 纯锡的 H,G,V,S 和 C_p 作为 T 的函数作图. 在 286.4K,即灰锡 Sn^α (立方晶体) 变为白锡 Sn^β (四方晶体) 的转变温度时,H,S,V 及 C_p 的变化是不连续的.转变焓 $\Delta_\alpha^\beta H=2.5$kJmol^{-1}. 和体积变化 $\Delta_\alpha^\beta V=-3.34$cm^{3}mol^{-1}. 通常高温形式下有较大的体积，但是白 Sn^β则不同，其结构比灰 Sn 的结构紧密.

一种元素具有两种不同形式称为同素异形体,锡的转变是互变现象(*enantiotropic change*) 的一个例子. 此互变性变化定义为同一纯物质的两种不同晶形之间的变化，并且这两种

晶形都具有一个确定的热力学稳定范围。当 Sn^{β} 冷却至286.4K以下时，它并不很快地变为 Sn^{α}。的确，人们能够在绝对零度以上的整个低温范围内对 Sn^{β} 作测量。在古时候，有时在寒冷的冬季中可以观察到 Sn^{β} 变为 S_n^{α}。灰锡会在锡物体(例如教堂管风琴管子)表面上以鳞片状冒出，并被称为"锡瘟"或"锡害"。

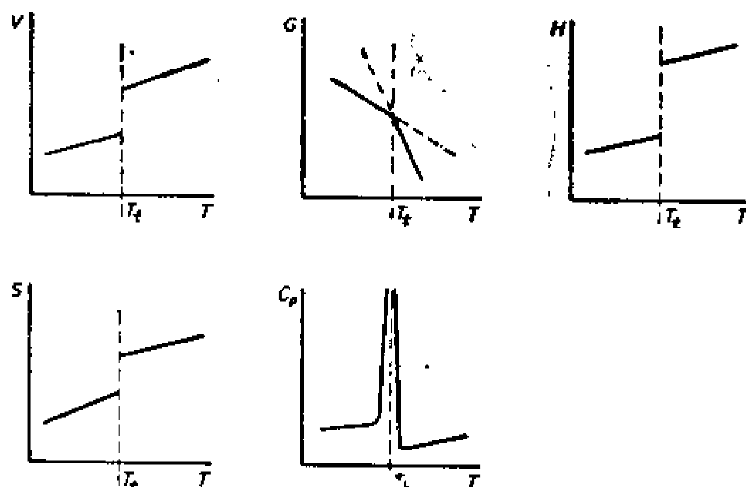


图11.2 1mol具有一个相转变温度 $T_{t,B}$ 的纯物质的热力学函数在恒压 P° 时与 T 的依赖关系

由 Sn^{α}（灰）→Sn^{β}（白）的转变是在固体元素内电子结构的改变。当溶解于酸时，白锡产生Sn(Ⅱ)盐类，而灰锡生成Sn(Ⅳ)盐类。灰锡有着像金刚石相同的晶体结构——它不是一种金属，而是一个半导体（如锗和硅）.白Sn是一个明亮、有光泽的良好金属和优良的导电体与导热体。在高压下，硅与锗也经历由金刚石结构到白锡结构的转变，并从半导体转变为金属。

在图11.2中可见熵 S 也在转变温度 T_t 处发生一个突变。

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}S=\Delta_{\alpha}^{\beta}H_t/T_t=\frac{2500\,\text{Jmol}^{-1}}{286.4\text{K}}=8.7\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

我们也注意到在转变温度处 C_p 必是一个不连续函数。

摩尔Gibbs自由能在转变温度处相等。$G_i^{\alpha}=G_i^{\beta}$，我们回想起$(\partial G/\partial T)=-S$，因为 S 总是一个正值，故 G 对 T 之曲线斜率总是负值。图11.2为 Sn^{α} 和 Sn^{β} 的曲线图。具有较低的 G_i 是较稳定的形式。两相 $G_i(T)$ 曲线的交点决定了两相的转变点。

在图11.2中显示出相转变的热力学行为称为一级转变。它们包括全部固-液，液-气和固-气转变，以及大多数的固-固转变（但非全部）。

有时一种固体的两种不同结构能够同时存在，但是相对于另一个而言，其中一个总是亚稳态。在 G_i 对 T 作图中，亚稳态形式的曲线位置高于稳定态形式的，这个现象称为单变现象（*monotropy*），其普通例子如磷的体系，白磷是亚稳态而赤磷 P_4 是稳定态形式。在任何 P 与 T 的情况下，不能直接转变P（赤）为P（白）。如果将P（赤）气化为蒸气，则能够冷凝得到P（白），后者能够在室温下保存数年之久不会逆转为P（赤）。

11.4 溶化与蒸发

表 11.1 列出了一些物质的熔点、沸点、焓及熔融熵，气化熵数据。一物质的熔化焓远远低于它的蒸发焓。一个晶体转变为液体所需要的能量比液体气化所需的要低得多。熔化的熵也显著地低于气化熵，后者大致上是常数，对于许多液体而言，约在90—125JK^{-1}mol^{-1}(Trouton 规则)。前者的 ΔS（熔化）变动较大。

表 11.1 熔化及气化数值

物质	标准熔点 (K)	熔化焓 (kJ mol^{-1})	熔化熵 (JK^{-1}mol^{-1})	标准沸点 (K)	气化焓 (kJ mol^{-1})	气化熵 (JK^{-1}mol^{-1})
Hg	234	2.43	10.4	1165	64.9	103
K	336	2.43	7.20	1047	91.6	87.5
Na	371	2.64	7.11	1165	103	88.3
Al	932	10.7	11.4	2740	283	103
Ag	1234	11.3	9.16	2485	290	117
Fe	1802	14.9	8.24	3273	404	123
Pt	2028	22.3	11.0	4100	523	128
NaCl	1073	30.2	28.1	1686	766	454
KCl	1043	26.8	25.7	1500	690	460
H_2	14	0.12	8.4	20.7	0.92	44.4
Ar	83	1.17	14.1	87.5	7.87	89.9
C_2H_5OH	156	4.60	29.7	351.7	43.5	124
NH_3	198	7.70	38.9	240	29.9	125
H_2O	273	5.98	22.0	373	47.3	126.8
C_6H_6	278	9.83	35.4	353.3	34.7	98.2

11.5 液晶

有些物质的晶体不直接熔化成液态，而是首先经过一个中间状态（类晶态），它只有在更高温度时才转变为液态。这些中间状态物质兼有液体和晶体的一些性质，所以被称为液晶。某些类晶物质以逐步滑动的方式流动形成具有阶梯状表面的不同大小的微粒；而另外一些则流动十分自由，但不是各向同性的，当用偏振光检验时，会显示出干扰图像。见图 11.3 中的例子。

当分子在形状上明显不对称时，易倾向于产生液晶。例如，在结晶态中，长链分子可以排列成有规则的阵列。当温度升高时可得到两种各向异性的熔化物，见图 11.4(b)和(c)。在层滑液晶(来自希腊语，肥皂）状态中，分子被定向排列在界线分明的平面上。当施加一个应力时，一个平面滑过另一个平面。在向列态（来自希腊语，线）中，平面结构



图 11.3 向列型液晶的薄层结构 [G.H.Brown 和 J.J.Wolken 著：Liquid Crystal and Bio logical Structures,(New York:Academic Press, Inc.,1979)]

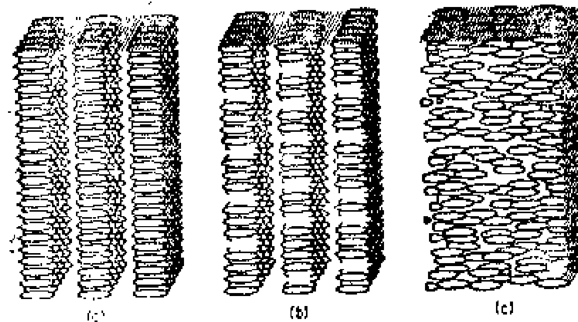


图 11.4 长链分子凝聚态的有序程度，(a) 晶体一定向和周期性；(b) 层滑型一在等间隔平面上定向和排列但是平面间无周期性；(c) 向列型——定向而无周期性

消失了，但定向还是维持着．对于某些物质，尤其是皂类，根据其光学性质和流动性质，在典型的晶体和典型的液体之间，可以区分出几种不同的相．

毫无疑问，在生物细胞中存在着液晶．横纹肌纤维的双折射部分，就是这种排列的典型例子，而且还有其他的例子，例如头足纲动物(乌贼)的精子，神经细胞的轴突，纤毛以及软体动物的卵上双折射相．“类晶态似乎是最适合于生物学的功能，因为它兼有液体的流动性和扩散性，而又维持了晶状固体的内部结构特性的可能性”．*

11.6 高压下的测量

尽管宇宙中之万物处于极为不同的条件下，我们还是倾向于以春天的 10^5Pa 及 293K 为标准来区分温度和压力的高低．在地球（它决非一个大的天体）中心压力大约达到 4×10^{11}Pa，因此这核心物质必定有我们不熟悉的十分不寻常的性质．在相对小的星球（如太阳）的中心，压力约为 10^{15}Pa．

* Joseph Needham, *Biochemistry and Morphogenesis* (Cambridge, England: Combridge University Press,1942).Needham 关于液晶态在生物体系中重要性的看法被现代对细胞膜中相变化的工作所证实．[*Liquid Crystals and Ordered Fluids*, J.F.Johnson 和 R.S.Porter 编辑(New York: Plenum Press,1970)]．

Gustar Tammann 高压测量法的开创性工作已被 P.W.Bridgman 及其同事们推广了．压力可达 4×10^{10}Pa，其方法被用于测量 10^{10}Pa 的物质的性质．大多数现代超高压仪器都是根据这样思想而制作的：利用某些机械力以产生压力，又能支撑住仪器本身．一部高压仪是一个四面体铁砧，它对内部活塞提供相当大的支持，见图 11.5．这仪器被用于合成首批钻石商品．

用动力方法已达到最高实验室的压力约 2×10^{11}Pa，在这方法中，用压缩气体或爆炸方式产生的冲击波来通过样品物质．高压、高速气体加速了样品物质，由于被加速后的物质

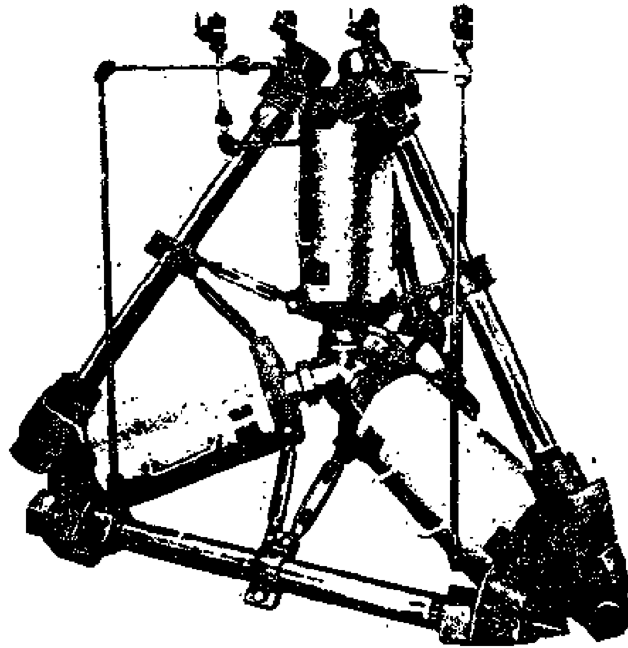


图 11.5 用于产生高温高压的四面体铁砧，由 Tracy Hall 所设计

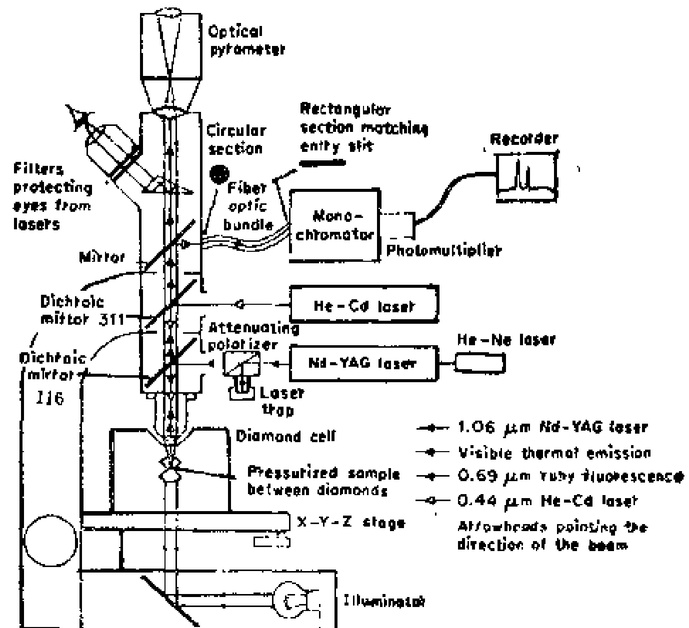


图 11.6 钻石压力室和仪器装置，用光谱法观察在高压下物质的装置[地球物理实验室Carnegie Institution，Washington，D.C]

惯性产生了高压。在几微秒内整个样品达到高压，冲击波前方通过物质时，稀疏波往回传播，使压力重行下降。在1961年B.J.Alder和R.M.Christian找到了只要在高温下往石墨施加冲击，钻石可在石墨中形成的证据。Alder为此有句名言，“我们作了一微秒钟的百万富翁”。

在Carnegic Institution地球物理实验室中(Washington区) Mao和他的同事们已经获得的静压力达到1.7×10^{11}Pa。他们用的是由两个金刚石构成的压力室，这台仪器见图11.6.在压缩样品上做了光学和X射线测量，压力的测定是根据红宝石荧光光谱中的一条谱线的波长。红宝石波长刻度是对金属的体积改变所取得的X射线测量结果来标定。而这种改变是已先用精确冲击波实验测定过的。

11.7 高压系统

在高压情况下对水测量的结果如图11.7的相图所示，普通冰（冰I）在压缩时其熔点下降，一直达到2×10^{8}Pa时的251K为止。进一步增加压力，导致冰I转变为一新形态，冰Ⅲ.冰Ⅲ的熔点随压力增大而增高。至今已经发现六种不同的同质多晶形式。在水的相图上有五个三相点。在压力约为2×10^{9}Pa液体水约在373K时结冰成冰Ⅶ。图中无冰Ⅳ，它的存在是由Tammann的工作所指出的，但未被Bridgman证实。

回答大多数地球化学问题需要知道在高压下矿物性质的更多数据。正如在海洋中浮动的冰山，山脉在一种塑性岩石的海中浮动，在压力作用下，立即流动。在地壳表层的轻质和下层的厚密矿物间的不连续性是著名的Mohorovičić或M不连续性。在大陆，它在地表面下大约40km处，但在深的洋底，它离底面仅7～10km。这M不连续性的检测是根据在地球表面之下，某一深度所测得地震波速度的突然增加。早期的理论，推测在M不连续性

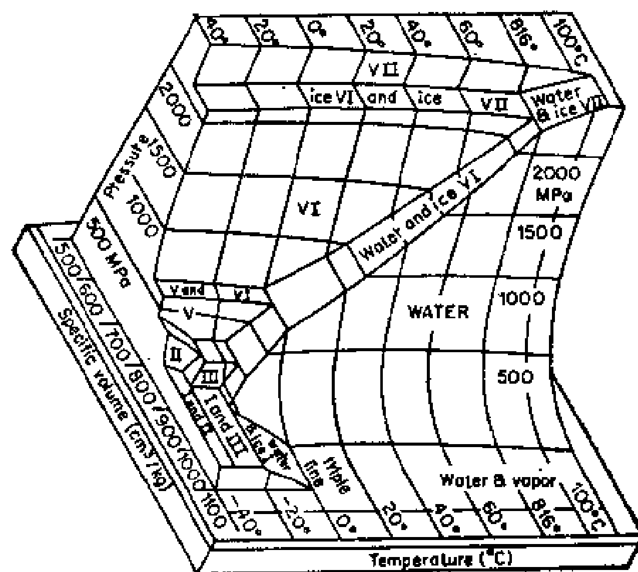


图11.7 水的*PVT*面［引自D.Eisenberg *and* W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (London:Oxford University Press,1969)］

处存在着化学组成的不同；当前学说认为不连续性表明由低密度结晶形式的硅酸盐矿物（像钠长石，钙长石）向高密度形式（如硬玉石与石榴石）相转变的位置．密度改变大约由2.95至3.50gcm^{-3}，高密度矿物在较高压力下是稳定形式．这相变压大约为2×10^{9}Pa，与温度有关．按照这个理论，M不连续性就是这两类矿物的$P-T$相变曲线的天然表述，是一种用大比例尺绘制的相图．当表面下面的温度波动引起相变的稳定水平下降，并形成大量新的低密度物质时，就升起了山脉．这种波动不是突然的，而是需要几百万年．在M不连续性处10%的温度波动，足以移动相平衡，使峰升高可达到Rocky山脉的高度．

11.8 趋近绝对零度的方法：去磁冷却法

相变可用于冷却物质到低温．例如可以利用乙醚的蒸发使水结冰．将一只盛水的试管浸于装有乙醚的烧杯内．然后放进一只钟罩里．用真空泵抽空该系统，当压力下降时，乙醚的沸点下降．乙醚的快速蒸发产生大幅度的冷却作用，使水结冰．为何蒸发的液体会致冷，其原因在于热力学函数在液体蒸发时发生改变．

液态 ⟶ 气态

较低的S_i　较高的S_i

较低H_i　较高的H_i

因为体系是绝热的．则蒸发焓ΔH_v的唯一来源必须是液体自身的热能．因此当一些液体蒸发时，余留下的液体的温度必然下降．

这种产生低温的蒸发方法已被在莱顿(Leiden)的Kammerlingh-Onnes以及在伦敦(London)的George Dewar应用于液氦．可以获得0.84K的温度．然而需要庞大的泵带走气态氦，用此方法欲更进一步冷却就少有指望．

在1933年，William Giauque在伯克利(Berkeley)对低温科学作了巨大的实验进展．他的方法类似于液体蒸发致冷，但基于另一种相变，即磁性固体的去磁作用．许多过渡金属离子有净的电子自旋，它可作为小的磁体，能在一个强加的磁场作用方向下，变成定向排列．稀土盐类如硫酸钆具有特别高的磁矩．

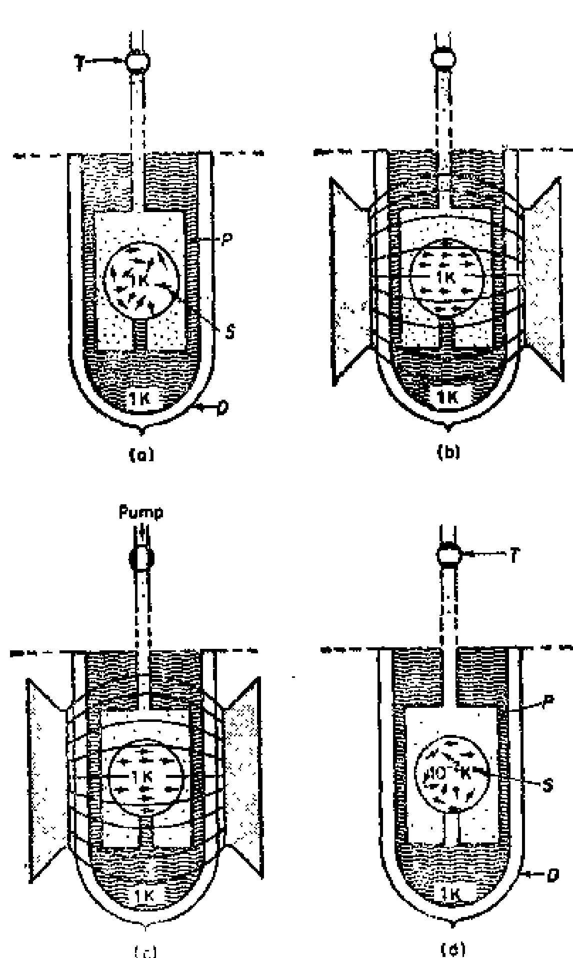


图11.8 绝热去磁致冷法［由K.Mendelssohn改编．*The Quest for Absolute Zero*(London:Taylor & Francis,1977)］D，盛液氦的杜瓦(Dewar)瓶；P，可抽空容器中的氦气；S，顺磁性试样

从磁化晶体→去磁化晶体的转变，与液体→蒸气相类似．因此

磁化态 ⟶ 去磁化态

较低的S_i　较高的S_i

较低的 H_i　较高的 H_i

磁化态是更有秩序的状态，磁场作用于某一磁化固体，与压力作用在一个液体上是相类似的．当压力去掉时，液体蒸发．当磁场去掉时，固体中有序排列的磁矩，松弛反回到混乱的取向．若去磁作用在绝热情况下进行，去磁化态的焓的增加，消耗了晶体的热能，因此当磁场移去时物质的温度下降．

磁化致冷的实验见图 11.8 所示．应用磁场使样品冷却，再将样品与液氦热接触，液氦放在充满氦气的夹套容器中，将氦气从夹套中泵出，样品在真空夹套内是绝热的，然后将磁场断掉，发生的绝热去磁作用，则样品就自发致冷．在莱顿用此法可使温度达到 0.0014K.如果用核自旋来代替电子自旋，则利用这种绝热去磁作用，可达到更低的温度．在芬兰(Finland)Lounasmaa 用铜试样的核自旋致冷，达到 0.0003K．

11.9　超导性和超流动性

在 1911 年，Kammerlingh-Onnes 发现纯固体汞被冷却到低于 4.1K 时，其电阻值会突然降低到无法测量出的小数值．这一现象称之为超导性．其他的金属在低于其特殊的转变温度时，也会变成有超导作用．例如在表 11.2 中指出的．超导体的导电性要比普通金属高出 10^{10} 倍．这超导转变不是通常意义的相转变，因为在金属与超导体之间的平衡永远不会产生．

表 11.2　某些超导体的转变温度

物　质	T_c(K)	物　质	T_c(K)
W	0.01	Sn	3.72
Ir	0.14	Hg	4.15
Cd	0.52	Pb	7.19
Zn	0.85	Nb	9.10
Mo	0.92	Nb_3Al	18.7
Th	1.37	Nb_3Ge	23.7
InSb	1.90		

超导性的重要应用之一是能产生高磁场，因为大电流通过超导线圈没有使导体发热．超导磁铁应用于高磁场核磁共振谱仪，和应用于包住核聚变实验中带电粒子．

处于低温下．氦的性质很出乎意料．所有其他物质，在足够低的温度和低于其本身的蒸气压时，都变为固体．然而氦在这种情况下，甚至于低到 $T\to0$,不能形成固相，除非提高外加压力．

氦有两种稳定的同位素，^4He 和 ^3He,而后者的丰度在大气的氦中仅为 $1:10^6$．^4He 的相图见图 11.9.沿着等压线(100kPa),将温度降低时，在稍高于 2K 处，发生相转变，由一般的液态 He-I 向第二液相(He-Ⅱ)转变．这是唯一知道的同一物质有两种液相共存的体系．这两种液体之间的转变曲线称为 λ 线．

当液体 He-Ⅰ向 He-Ⅱ转变发生时，液体跃变的热传导性约为 10^6.因此，液体 He-Ⅱ

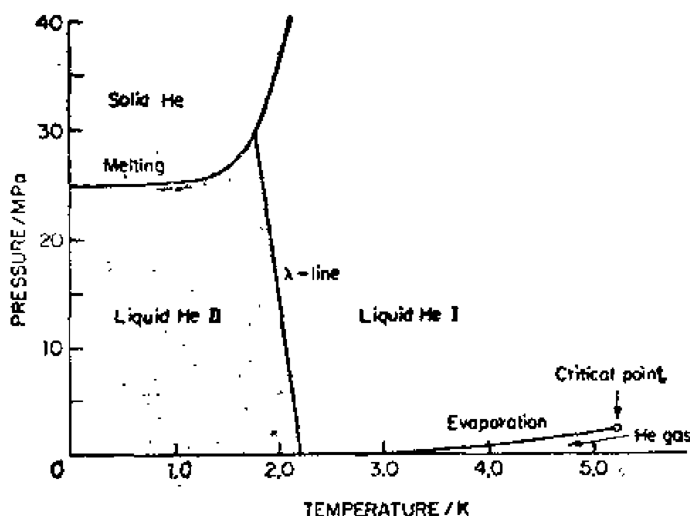


图 11.9 ^{4}He 的相图

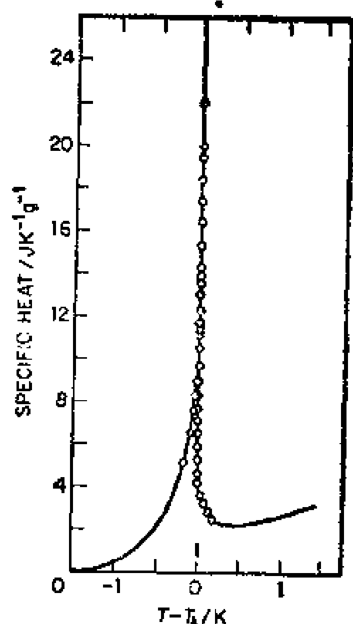


图 11.10 在饱和蒸气压之下^{4}He 的比热作为 T 的函数

像铜那样良好的导热性。这 He-I→He-II 的转变第一次被观察到的是由一个暴沸液体瞬时变成完全平静态的液体。（在沸液中的撞击声和冒泡是由于受热不平均，热导率高时，就会发生受热不均。）

He-II 的粘度 η 是十分低的，事实上越冷 η 越低，因此，当 $T\to0$ 的极限时，粘度 η 也→0。粘度是流体分子之间内部摩擦力的量度。如此超流体 He 是一种无摩擦力物质的状态。这样，超流动性类似于超导性，后者是在晶体内一种电子无摩擦力的状态；而前者是流体中，一种原子无摩擦力的状态。在晶体中每个原子或分子是位于有规则的晶格上。晶体是一种在位置空间(*position space*)中有序结构。照此类推，可以认为超流体在动量空间(*momentum space*)中是有序结构。

在第 4 章中，我们发现在通常的温度和密度时，对含有一定粒子数量的体系所提供的量子态数量，要远远超过该状态下所含有的粒子数量。如物质变得很致密或温度变得很低时，则这一情况已不适用，因为量子力学凝聚作用发生了。这就引起物质热力学性质的强烈改变。在地球上的密度，我们只能在低的温度下可以发现超导性和超流动性等的效应，而在星球内部物质的致密状态中，则超导性和超流性，甚至可能在非常高的温度时发生。白矮(*white dwarf*)星的密度可达 200kgcm^{-3}。

液 He-II→液 He-I 转变并不像一般的一级相转变，它具有潜热 ΔH 和体积改变 ΔV。假如我们以热容 C_V 对 T 在相转变的两边作图，见图 11.10 所示，在 (λ) 曲线有一个奇特点子，该点的 $C_V\to\infty$。曲线的图形像希腊字母 λ，这也就是"λ 转变"名字的来历。在 λ 转变中，当温度接近相转变温度时，热容开始升高，但并不产生剧烈的转变，而在 λ 区给出的整个温度范围内发生变化。增加的数值 $C_V=(\partial U/\partial T)_V$ 表明，在伴随从环境吸收能量的同时，物质内部结构发生重排作用。λ 转变并不仅限于液氦，也可在固-固态转变中观察到，然而无论何时，从一种形态到另一种形态的转变，都是热力学连续的，而不是像一级相变那样的不连续。

11.10 两组分体系

对于组分数 $c=2$ 的体系，Gibbs 相律，$f=c-p+2$，变为 $f=4-p$。于是出现的可能情况是($p=1,f=3$)，($p=2,f=2$)，($p=3,f=1$)，($p=4,f=0$)。三个自由度为压力 p，温度 T 和体系的组成，组成常以摩尔分数 X 或重量百分数计量。

一个两组分体系相图的表示图，应该是一种三维模式图或透视图。通常，我们主要感兴趣的是在标准大气压 p° 下的体系，在这样情况下用温度-组成(T-X)图就足够了。可是我们应该牢记这些 T-X 图仅仅是完整三维 T-X-P 图形中，在固定 P 处的一张切片图。

11.11 固-液平衡——简单低共熔图

一种具有固体和液体相的两组分体系，其相图中液相完全互溶，但是固-固间是不相溶的，可用图 11.11相图 Cd-Bi 体系相图的为代表。此类体系的例子列表在表 11.3 中。以

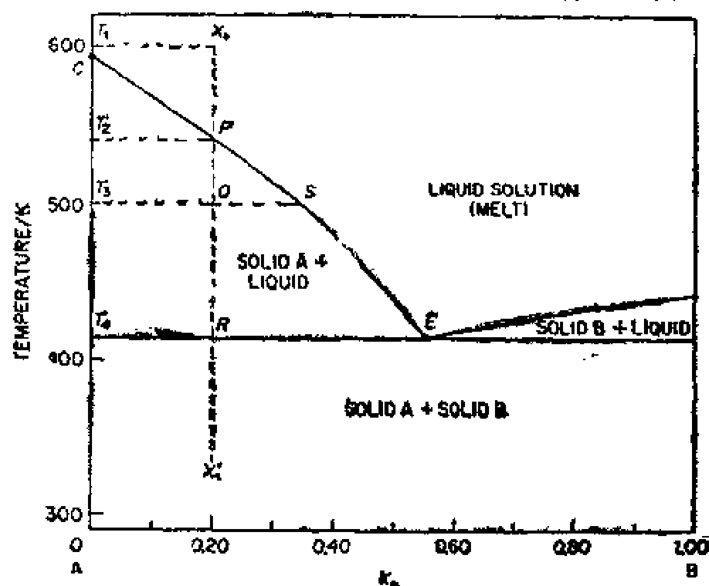


图 11.11　两组分 A 和 B 的简单共熔图，二组分的液体完全互溶，但略去固体间的溶解度，此图是 Cd-Bi 体系的数据

表 11.3　如图 11.11，一些具有简单低共熔图的体系

组分A	A 熔点(K)	组分 B	B 熔点(K)	低共熔点	
				T(K)	mol%B
$CHBr_3$	280.5	C_6C_6	278.5	247	50
$CHCl_3$	210	$C_6H_5NH_2$	267	202	24
苦味酸	395	TNT	353	333	64
Sb	903	Pb	599	519	81
Cd	594	Bi	444	417	55
KCl	1063	AgCl	724	579	69
Si	1685	Al	930	851	89
Be	1555	Si	1685	1363	32

前我们在第 9.12 节中讨论理想溶液的溶解度时也遇见过如图 11.11 相似的图，但是简单的低共熔图并不限于理想溶液．

按上图试想，假如我们使具有摩尔分数 $X_B=X_1$ 和温度在 T_1 的溶液进行冷却，将会发生什么．因为该体系的总组成不变，此一冷却过程可用恒组成线或称等浓度线（*isopleth*）X_1X_1' 表示．沿 X_1X_1' 冷却至温度 T_2 以前，什么也没有发生，在温度 T_2 时，这等浓度线与固-液平衡曲线 CE 相交于 P 点，固体开始从溶液（或熔）中结晶出来．这固体组分由连接线 PT_2 的另一端读出，是纯A($X_B=0$)．当纯 A 由溶液结晶出后，则液体剩余的组成中 B 的含量必然增多．随着温度下降，溶液的组成就沿着 PE 曲线移动，并且有更多的纯 A 结晶出来．

当继续冷却，纯固体 A 继续分离出来，而溶液的组成继续沿 PE 线移动，直至温度达到 T_4．这就是低共熔点，即固相和液相在这一体系中能平衡存在的最低温度．在低共熔点溶液的组成是 $X_B=0.55$．当热量从这一体系中抽出时，该体系的温度仍维持在低共熔点的温度 T_4，直至剩余的液体全部固化．因此在低共熔点所结晶出的固体，具有和在此时余留液体同样组成．这固体是纯 A 与纯 B 两相的混合物．低共熔点是恒压相图上的一个不变点．既然固体 A，固体 B 和液体溶液是三相平衡，则 $f=c-p+2=4-3=1$．这单一的自由度为恒压条件用掉．

如果我们沿 $X_1'X_1$ 等浓度线返回去，由固体混合物开始，则首遇液体出现于 T_4，且具有低共熔组成．这相图说明了为何不纯晶体没有明显熔化点的原因．无论等浓度线 $X_1'X_1$ 是如何接近到 $X_B=0$，只要温度的升高超过低共熔温度时，这一体系中就会出现某些液体．

合金的显微观察常揭示出一种结构，它表明这些合金可以随着冷却过程而从熔体中形成，相似于图 11.11 中沿等浓度线 X_1X_1' 考虑的情况．纯金属的晶粒分散在细分碎的低共熔混合物的基体中，图 11.12 是一个例子．然而，我们不能忘记该低共熔混合物本身是由两种分离的相所组成的．

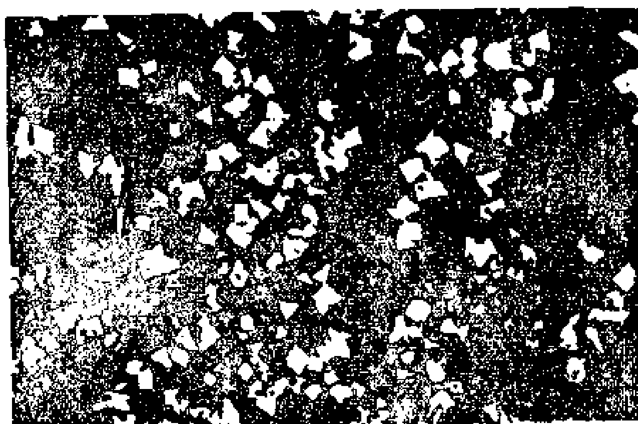


图 11.12　显微照相为 50×80% Pb＋20%Sb，显示在低共熔混合物基体中的 Sb 晶体[Arthur Phillips, Yale University]

例 11.1　68.27g 的 Cd 和 31.73g 的 Bi 一起熔化在一个坩埚中，并缓慢地冷却．请描述在室温时，该坩埚内固体物质组成．

利用图 11.11，我们将 Wt% 转换成 mol%，$n(\text{Cd})=68.27\text{g}/112.5\text{gmol}^{-1}=0.6074\text{mol}$．

$n(Bi) = 31.73g/209.0\ gmol^{-1} = 0.1523mol$. 因此 mol% Cd = $(0.6074/0.7597) \times 100 = 80.0$。当坩埚冷却后，纯 Cd 从熔融体中析出，直至达到 T_4 为止，此时固体低共熔混合物在E 点开始析出。纯 Cd 和低共熔混合物的相对量由 $RE/RT_4 = 35/20$ 给出。因此，固化的体系含有$(35/55)(0.760) = 0.48mol$ 纯 Cd，和$(20/55)(0.760) = 0.28mol$ 含有45mol% Cd 的共熔混合物。

例 11.2 设坩埚内含有例 11.1 中熔融 Cd 和 Bi 的混合物，当它被加热到 600K 后再放入一个良好绝热的盒内并让它缓慢地冷却，描述当温度随时间 t 降低的情况。

见图 11.11，在 $T_2 = 540K$ 以前，温度以一种几乎是恒定速率下降，此后在 T_2 固体 Cd 开始形成。熔化焓 ΔH_f 的释放，引起了 T 的下降率减少，这一新的速率维持到低共熔点 $T_4 = 41K$ 为止。然后温度一直恒定在 T_4（低共熔暂停）直至全部试样固化，于是缓慢的冷却又继续下去。

11.12 化合物的生成

如果苯胺和苯酚是按等摩尔比例熔化在一起，一种确定的化合物 $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ 在冷却时结晶出来，纯苯酚在 313K 熔化，纯苯胺在 267K 时熔化，而其化合物在 304K 熔化。图 11.13 中 T–X 相图是产生了一种固相稳定化合物的一个典型的体系。看这张相图的方便方法，就是设想该图是由两张简单的低共熔相图并排拼接成的。其中一张相图就是苯酚＋化合物的，而另一张则是化合物＋苯胺的。该相图各个区域的相应相皆已标明，峰顶最高点 C，表示生成具有相合熔点（固液同组分熔点）的化合物，于是，若含有 $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$ 组成的固体被加热到 304K 时就会熔化成一种相同组成的液体。

在某些体系中，所形成的固体化合物不能熔化成相同组成的液体，而是在熔化点到达之前就分解了。例如硅＋铝的体系（图 11.14），它包括一种 $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ 化合物称为富

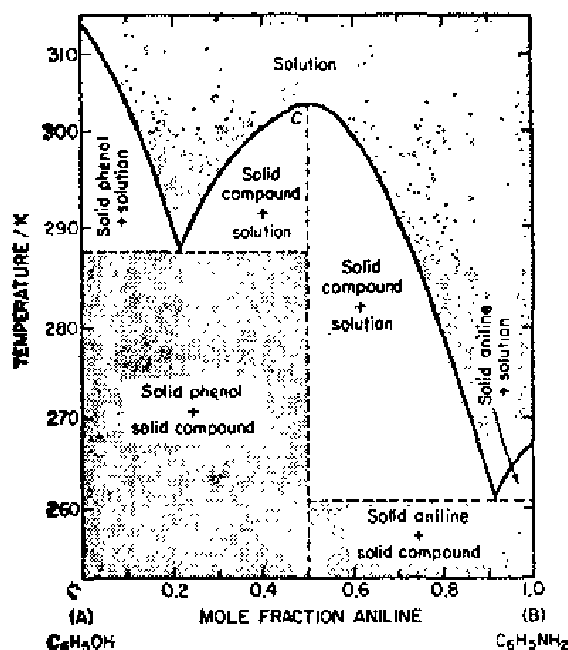


图 11.13 苯酚＋苯胺体系，它说明一种中间化合物的生成

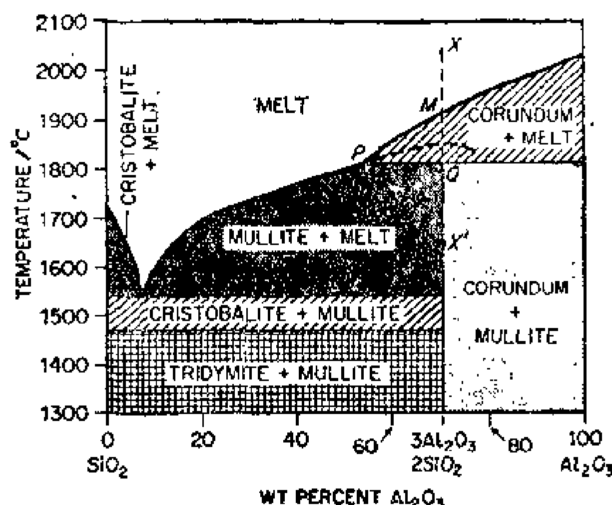


图 11.14 硅＋铝体系，呈现出转熔点 P，当高于此温度，化合物$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$发生固液异组成熔化而产生固体金刚砂(Al_2O_3)＋液相

铝红柱石。如果制备一个含有40% Al_2O_3 的熔体并缓慢冷却，固体富铝红柱石约在2053K开始析出。假如取出一些固体化合物，按 $X'X$ 线重新进行加热，它在2080K分解成固体金刚砂和一种含有 P 点的组成的液体溶液（熔体）。因此 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 +$ 溶液。这一变化称为固液异组成熔化，因为该液体的组成与固体的组成不相同。

P 点是固液异组成熔化点或称转熔点（希腊字意，在熔化周围）。这一名称的合理性是显而易见的，如果将含有 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 组成的溶液沿 XX' 进行逐渐冷却。当温度达到 M 点时，固体金刚砂（Al_2O_3）开始从熔体中析出，因此，液体组成沿 MP 线下移，溶液中 SiO_2 变得更多起来了。当温度低于转熔点 P 时，产生下列变化：液体＋金刚砂→富铝红柱石。原来析出的固体 Al_2O_3 与包围在外的熔体形成化合物富铝红柱石。如果取出 Q 点的试样检查，则可发现该固体物质含有两个相，以金刚石为核心，外包上一层红柱石。术语转熔的来源就是根据这一特殊的外貌。

11.13 固态溶液

固态溶液是含有一种以上组分的固相。相律不能区别相的种类（气、液或固相），这样，它只与存在多少相有关。因此，液-气及液-液体系类型的相图与液-固及固-固体系类型的相图之中有着对应的关系。

据结构上的不同，固态溶液一般分为两大类。置换固态溶液是一种以溶质原子或分子取代在晶体结构中溶剂的原子或分子。例如，镍有一个面心立方体结构；如果一些镍原子被铜原子随机地取代，就可得到固态溶液。只有当取代原子团和被取代的原子团在大小尺寸上相差不太大时，一个原子团才有可能对另一个原子团进行取代。填隙固态溶液是一种溶质原子或原子团占领晶体结构内溶剂的间隙。例如，碳原子可占领镍结构中的一些间隙，一定程度的填隙固态溶液的生成，取决于溶质原子要小于溶剂原子。

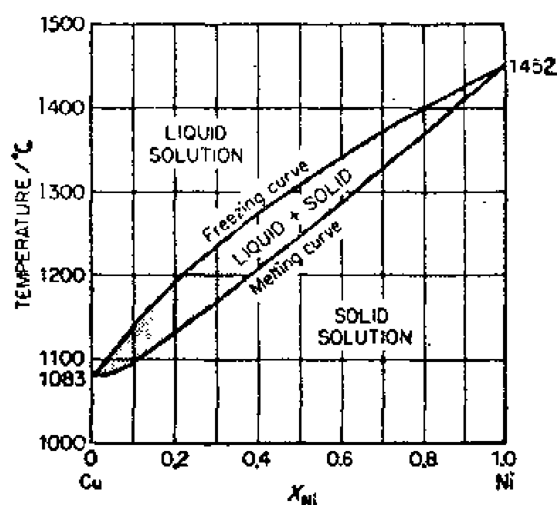


图 11.15 铜＋镍体系——连续系列的固态溶液

具有连续（系列的）固态溶液体系的例子是铜＋镍（图 11.15）。重要的铜合金如康铜（60Cu，40Ni）和蒙乃尔（60Cu，35Ni，5Fe）是固体溶液。

11.14 固态中的部分互溶性

对于许多体系来说，尤以金属间体系，简单的低共熔相图11.11并不适用。一种组分在另一种结晶结构中通常有某些溶解度。因此在图11.11的极限的固相就不可能是纯A和纯B，而是B在A中或A在B中的固态溶液。通常，固体溶解度随温度而增加。

由此我们可以得到一张典型的相图，类似于图11.16，这是Cu-Al体系相图的一部分。

它只是包括从纯 Al 到金属间化合物 $CuAl_2$ 的部分体系．铜在铝中的固态溶液叫 α 相，而铝在化合物 $CuAl_2$ 中的固态溶液叫 θ 相．当我们谈及固态中的化合物 $CuAl_2$ 时，并非必然含有明确的 $CuAl_2$ 分子存在于晶体结构之中．然而，我们根据一个单元晶胞所含原子数的比率为 2Al/Cu，认为它具有一定的晶体结构．在图 11.16 中的 θ 相存在的范围表明，在这晶体结构中的 Al/Cu 比率大小对正确比率 2:1 可能有偏离．图 11.17 表明，在电子显微镜下鉴定为 33%Cu 和 67%Al 的合金的片状结构．其暗带是 θ 相，而明带为 α 相．

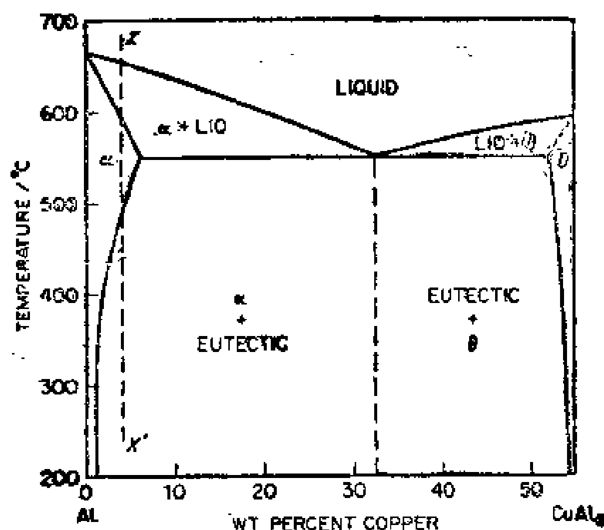


图 11.16 Cu + Al 体系的部分相图



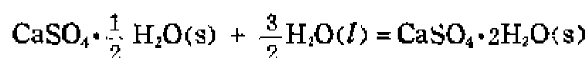
图 11.17 在图 11.16 中低共熔组成(33%Cu + 67%Al) 的透射电子显微镜照片，亮带是 α 相，暗带是 θ 相．[N. Takahashi and K. Ashinuma, University of Yamanashi]

合金的老化变硬现象，可用一个固态溶液相存在的范围内受温度对它的影响来解释．假如将含有 4%Cu 和 96%Al 的熔体，沿 XX' 冷却，它首先固化成固态溶液 α．这固态溶液是柔软和可锻的．如果是很快淬火到室温，它就变成亚稳态．在固态中的改变通常是缓慢的，故亚稳态溶液能继续存在一段时间．然而，它可慢慢地变到稳定形式，这就是由固态溶液 α 和固态溶液 θ 的两相混合物．这两相合金比均相固态溶液 α 的可塑性要差得多．

例 11.3 熟石膏，$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$（密度 $\rho = 2.80 \mathrm{gcm^{-3}}$）广泛用于制模．这种制模物质的一个重要性质，是凝固后必定要微小膨胀，以便压制成一个精确的物体印模．当熟石膏和水混和后

就反应成石膏 $CaSO_4\cdot 2H_2O$($\rho=2.30\text{gcm}^{-3}$)，计算熟石膏凝固反应时体积的改变 ΔV。

反应式



$$CaSO_4\cdot\frac{1}{2}H_2O(s)+\frac{3}{2}H_2O(l)=CaSO_4\cdot 2H_2O(s)$$

摩尔体积　　145.1/2.80　　18.0　　172.2/2.30　　$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$

$$\Delta V=74.9-51.8-27.0=-3.9\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$$

分数 $\Delta V/V=-3.9/(51.8+27.0)=-0.05(-5\%)$

事实上，熟石膏凝固时有微小的膨胀。形成的石膏是稍微有点多孔的。在实际问题中，也许有如此一种隐藏的变量，因此一个能干的化学家该常想到这种可能性。

11.15　铁-碳的相图

相图讨论是决不能遗漏铁-碳体系的，它是钢铁工业的主要理论基础。这一相图最有兴趣的部分是从纯铁到化合物碳化铁，或称渗碳体，Fe_3C。这部分相图复制于图11.18。

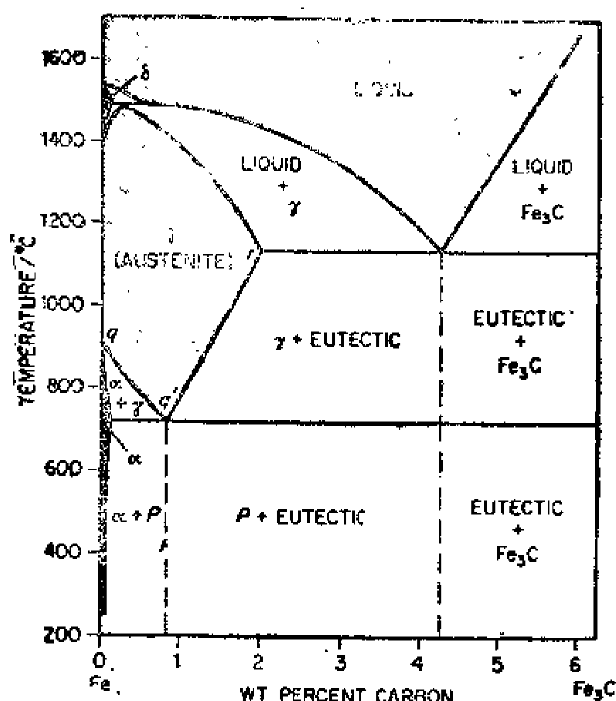


图 11.18　部分铁碳相图

纯铁存在于两个不同的结构中。到达910℃以前为稳定晶体型称为 α 铁，是体心立方结构，910℃时发生相变，形成面心立方结构，称 γ 铁；但在1401℃时，γ 铁又转变回体心立方结构，称为 δ 铁。这是一种同素异构体，在恒压，某一定温度范围的条件下，是稳定的。在铁结构中碳的固态溶液称为铁素体。

在 δ 铁素体的上面部分是一个固-固有限互溶的典型例子。曲线 qq' 说明从 α 铁转变为 γ 铁的转变温度，是如何被铁中碳的填隙溶液所降低的。标记为 α 的区域代表在 α 铁中C的固态溶液的范围。标记 γ 的部分代表在 γ 铁中C的固态溶液的范围，它有一个专有名称叫"奥氏体"。$\alpha\to\gamma$ 的转变温度降低终止在 q'，曲线在此处与铁中碳的固体溶解度曲线 rq' 相交。像 q' 这点具有共熔的特性，但却发生在完全是固态，范围内的称为类低共熔体。

由奥氏体的类低共熔体分解成的两相是 α 碳素体和渗碳体。这些相，形成一种更迭键的层状结构称作珠光体。假如组成接近于类低共熔体则钢完全由珠光体组成。如果组成中含有更多的碳，或称高级类低共熔体，则它除了包含珠光体之外，还含有其他渗碳体的晶粒。如果组成中含有较少的铁，或称低级类低共熔体，当钢缓慢冷却则它可包含另外碳素体的晶粒。图11.19说明珠光体的外观和形成。在形成的第一阶段，似乎是渗碳体的晶核形成。当它生长时，移去从周围的奥氏体中扩散出来的碳。碳素体的晶核形成是发生在渗碳体的表面，因为低碳有利于 $\gamma\to\alpha$ 的转化。碳素体增加了钢的延展性。

图 11.18 的图说明了钢和铸铁之间的区别．任何含碳量低于 2%的组分可被加热直到获得均相固态溶液（奥氏体）．在此情况下，合金易于热轧或其他成型处理．在冷却情况下，发生两相分离或分凝．渗碳体是硬而脆的物质，它在珠光体钢中的出现是由于它们的高强度的作用．进行冷却的方法决定了两相分凝的速率和它们晶粒的大小，并且通过退火和锻炼等手段，提供许多可能性，以得到不同的机械性能．如果组成中含碳量超过 2%，则属于普通的生铁．它们不能因加热而生成均相的固态溶液，因而不能机械加工．它们从熔融状态被浇铸成型，并用于需要硬度和耐腐蚀的地方，以及用于对因渗碳体含量高造成的脆性无关紧要的地方．

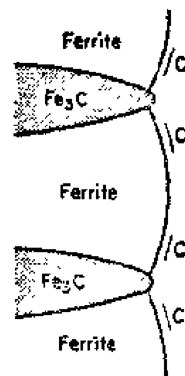


图 11.19 珠光体的形成与外观（Fe_3C 和 α- 铁素体的交迭键）．显微照相 125x．[U.S.Steel Corporation Research Center]

习　题

1．根据下列数据，绘制乙酸的相图．有两个固体形式 α 和 β，它们都比液体的密度大，且 β 的密度高于 α．这 α 型在 290K 和自身蒸气压 1210Pa 下溶化．液体的正常沸点是 391K．液体，α 和 β 都在 328K 和200MPa 处于平衡．

2．纯铅在 600K 熔化．加入 $X=0.0228$ 的银，其熔点（液化点）降低 13.9K．估计铅的 ΔH_f（固体 Pb 不溶解 Ag）．

3．根据下列数据绘制硫的相图（用 $\log P$ 标度）。硫有两种固体形式，正交硫 S^o 和单斜硫S^M，具有一个转变点在 P° 时为 369K，S^M 在它自身的蒸气压 3.3Pa 下，393K 熔化．三相点是(S^o,S^M,S^v) 368K，1.0Pa；(S^o,S^M,S^l)428K 和 131MPa．密度 $\rho^M<\rho^o$．如果 S^o 被很快加热，它在 387K 熔化．解释之．

4．绘制低温下 N_2 的相图．有三种晶体共存于 44.5K 和 471MPa．在这三相点，体积改变 ΔV cm^3mol^{-1} 分别是 $\gamma\to\alpha$ 为 0.165；$\gamma\to\beta$ 为 0.208；$\alpha\to\beta$ 为 0.043．在 P° 和 36K，$\alpha\to\beta$ 的 $\Delta V=0.22$．相变的 ΔS 值分别为 1.25，5.88，4.59 和 6.25$JK^{-1}mol^{-1}$．

5．$X_{Ni}=0.300$ 的 Ni-Cu 合金 1.000kg，被加热到 1473K．这块未熔化的合金的质量是多少，它的组成是什么？（见图 11.15）

6．液氮沸点在 P° 时为 78K．在压力降低到 100Pa 时，沸腾液体 N_2 能获得的最低温度是多少？假如 N_2 保存在一个热漏为 10^{-1}W 的绝热容器中，则需要用什么样的抽空速度（m^3s^{-1} 在 100Pa）呢？（采用 Trouton 的规则）

7．一种 Coolgardie 冷藏箱，是澳大利亚干旱地区用于保持食物冷却的一种装置．箱外覆盖着细布，水从顶部的蓄水器内通过毛细管作用，向下蔓延．从湿的细布上水的蒸发，食物被冷却了。用这种装置，在热天，当 $t=45$°C和相对湿度为 20%时，可能达到的最低温度是多少？水的 ΔH_v 是 43.8$kJmol^{-1}$ 以及在 25°C 时 $P_{H_2O}=3.17$kPa．

8．绘制在 P° 时 CaF_2 $CaCl_2$ 体系的相图．CaF_2 在 1360°C熔融而 $CaCl_2$ 在 772°C 熔融．在 625°C 及 78mol%$CaCl_2$ 有一个低共熔性．此处固体 $CaCl_2$ 和固体 $CaCl_2\cdot CaF_2$ 的化合物因熔化而析出．在 737°C 有包晶体作用，此处 $CaCl_2\cdot CaF_2\to CaF_2$ + 含有 58mol%$CaCl_2$ 的溶液．在相图上标记各区．

9. 估算 CCl_4 在 10^6Pa 的ΔH_f.

P(Pa)	10^5	10^6	2×10^6
T_f(K)	250.6	288.3	321.0
$\Delta V_f(cm^3g^{-1})$	0.0258	0.0199	0.0163

10. $Cu(c)\rightarrow Cu(g)$, $\Delta G^\circ(1000K)=206kJmol^{-1}$. 你欲在高真室空中用金属气化淀积成一薄层铜. 如果你的体系能达到 10^{-1}Pa 压力，该过程在 1000K 可行吗?

11. 计算纯 Pb 与含有 75mol%Sb 的 Pb-Sb 溶液平衡时的温度?

12. 单斜硫与正交硫皆以 S_8 的分子溶解在 CCl_4 中. 在 298KS（正交）的溶解度是 1kg CCl_4 中溶解 8.52g,而 S（单斜）是 1kg CCl_4 中溶解 10.9g.计算 S（单斜）$\longrightarrow$S（正交）的$\Delta G^\circ(298)$. 如果单斜硫与正交硫晶体的过量混合物停留在 298K 之 CCl_4 中，试述会发生什么样的情况?

第12章 统计热力学

物理化学中的一个中心问题总是：如何从组成体系的分子性质计算体系的热力学性质。任一宏观体系包含着巨大数目的分子。例如，在100 k Pa和300 K时的1 L氧气中约有1.82×10^{22}个分子。我们没有可能追踪所有用来描述这么多个分子的变数。所以，任一试图用分子性质来解释宏观体系行为的理论都必须依靠统计方法。统计就是用来描述大量客体集合平均行为的一种方法。例如，没有人能事先确定一指定的镭核是否会在下一个月，或下一个10天，或下一个10世纪内蜕变。但若讨论的是1 mg镭，则我们知道在任一10 min周期内，总有接近2.23×10^{10}的核要蜕变掉。

使我们能在微观力学性质和宏观热力学性质间作出理论联系的学科称为统计力学。我们可以用符号来表示这种联系如下：

分子 i 的力学性质		体系的热力学性质
位置 x_i, y_i, z_i		温度 T
动量 $P_{x_i}, P_{y_i}, P_{z_i}$	$\longrightarrow$	压力 P
质量 m_i	[统计力学]	质量 m
动能 E_{k_i}		熵 S
分子 i 和 j 间的势能 $E_{p_{ij}}$		内能 U
		Gibbs 自由能 G

除了以上所列变数外，我们还必须指明一定的外延变数，对体系的微观描述或热力学描述，外延变数是共同的。我们所讨论的大多数场合，唯一的外延变数是体积 V。在述及表面膜的问题中，则还有表面积 a。其他需指明项目可能包括外电场 $\mathbf{E}$，等等。

我们现在的任务是设法使上图中的箭工作。

12.1 系综

设我们讨论一个体系，例如1 L在300 K和100 K Pa的氧。假设我们有了所需的关于氧分子的所有信息：质量，转动和振动能级，在容积 V 中的平动能级等等。事实上，我们能很容易地从光谱测量和基础量子力学理论得到这些数据。注意我们并不具有关于某一单个氧分子的详细信息，而只是称为氧分子的一般客体的各种能级的允许值。现在我们怎样才能进行计算这升氧的热力学性质（U, S, H, P 等）呢？

若我们在实验室中制备1 L氧，并在一定的短时间间隔内讨论它的性质，其分子将处在气体体积为 V 的一定的允许能级中。但是，短时间以后，单个分子状态的值因为分子间碰撞，能量传递以及在空间的运动可能已经改变了。甚至在测量（例如，气体压力）所

必须的那短短的时间期间，单个分子的能量状态会变化许多次。

你会说，所以我们必须将用分子状态表述的气体性质的表式对时间进行平均。这一平均将会给我们感兴趣的热力学性质，例如压力 P 的计算值。但是，我们随即发现，这一对时间的平均实际上是不可能进行的，这是因为它将要求我们追踪 1.82×10^{22} 个分子的运动和能量状态。

面临这种适合 Avogadro 数 L 数量级分子的体系的不可能做的时间平均任务，J. Willard Gibbs 在 1900 年引入了体系系综的概念。一个系综是所讨论体系的大量严格复制品所组成的假想结构，系综的每一成员与原始体系受严格相同的热力学约束。若原始体系是一孤立的物质集团，它包含的分子数 N 及其体积 V 是固定的，并且它的能量 E 固定在一极狭的范围内。我们可以构造一个含 n 个这样体系的系综，每一成员有同一 N,V 和 E。这一系综图示在图 12.1 中。它被称为*微正则系综*。图中的例子只包含 $n=36$ 个成员。在统计力学中应用的系综会有很大的 n，而为某些计算和定理的目的，可能取极限 $n\to\infty$。

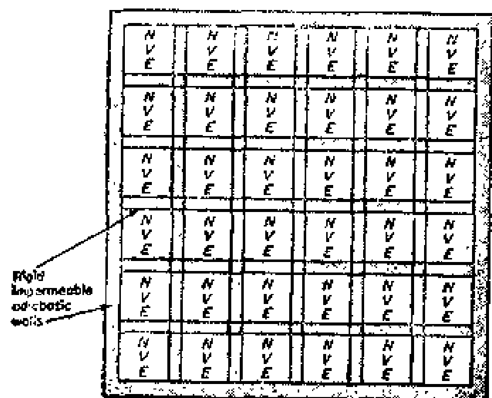


图 12.1 具有相同 N、V、E 的 n 个体系组成的微正则系综的示意图

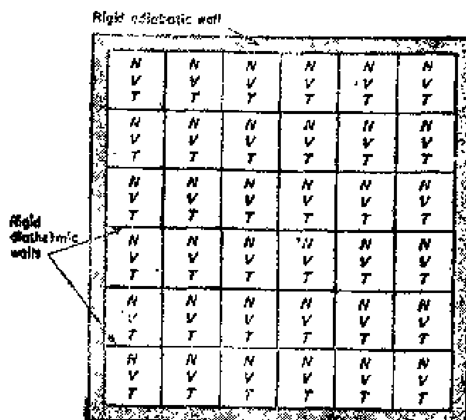


图 12.2 具相同 N、V、T 的 n 个体系组成的正则系综的示意图

Gibbs 提出的第二种类型的系综是*正则系综*，如图 12.2 所示。这一系综由大量具相同 N,V,T 的体系所组成。所以，系综中的单个成员并不是像微正则系综中那样的孤立体系，而是热力学意义上的封闭体系。成员间用*导热壁*隔开，导热壁允许能量通过但不让物质粒子通过。所以在平衡时，正则系综中的每一成员具有同样的 T，但并不必须有同一个 E。其 E 值围绕某些平均值 $\overline{E}$ 在涨落。在平衡时，这一平均 E 值对系综中所有成员都相同，并且 $\overline{E}$ 决定了系综的恒温 T 值。正则系综在统计热力学中特别有用。

Gibbs 提出的第三种类型的系综是建立在开放体系成员基础上的，开放体系中分子的数目不再保持固定。在平衡时，系综每一成员的 V,T 和各成分的化学势 μ 都相同。这些系综，称为*巨正则系综*，对更高等的计算有用，但在本书中并不需要它。

12.2 系综平均

体系任一性质 M 对系综成员的所有体系所作的平均值称为这性质的*系综平均* $\overline{M}$，即

$$\overline{M}=\sum_{\substack{\text{系综所}\\\text{有成员}}} M_j/\mathfrak{M}$$

要将系综概念和平均性质的实际计算联系起来，需要有两个基本假设。

1．第一假设　任一物理量 M 在实际体系中长时间的平均值等于 M 的系综平均值，只要系综的体系复制了有关真实体系的热力学态和环境。严格说来，这一假设只在 $n\to\infty$ 的极限时才成立。

2．第二假设　在一代表一孤立热力学体系的系综（微正则系综）中，成员以相等的几率分布在与指明 N,V,E 匹配的可能量子态中。这就是*先念等几率原理*。

系综方法的力量是在于：它用一可行的系综平均替换了不可能的时间平均。我们不能证明系综平均和时间平均是相同的（如果我们能证明这一等同性，显然我们就不会说时间平均是数学上不可能的了）．尽管这样，假设1有一种吸引人的合理气氛。更好的是：当我们应用这假设以计算体系的热力学性质时，得到的结果与实验测定的一致。

假设2也不会加以证明，但似乎合乎逻辑，因为我们想象不出理由来说明为什么一个指定 N,V,E 的态会有与另一具同样 N,V,E 的态不同的几率。

现在我们应用系综平均来推导1 mol 物质的热力学性质公式。首先我们想象构成一类似于图12.2的正则系综，在其中 N 等于 Avogadro 常数 L。于是系综中的一个成员 j 具有摩尔容积 V，处于温度 T 和有能量 E_j。设我们随机地从系综中取出一个成员，则按照一般 Boltzmann 原理，这一成员在能量 E_j 的态 j 的几率是

$$P_j=\alpha\,e^{-E_j/kT}$$

其中 α 是比例因子。因为系综所有成员 P_j 的总和必等于1，

$$\sum P_j=1=\alpha\sum_j e^{-E_j/kT}$$

所以

$$P_j=e^{-E_j/kT}\Big/\sum e^{-E_j/kT} \tag{12.1}$$

上式中的分母是*正则系综配分函数* $Z(V,T)$，

$$Z(V,T)=\sum_j e^{-E_j/kT} \tag{12.2}$$

如式中所指明的，Z 是体积 V 和温度 T 的函数，T,V 对系综中所有成员均相同。

12.3　热力学能量的统计计算

能量 E 的系综平均值可从平均值定义（第67页）$\overline{E}=\sum P_j E_j$ 计算，为

$$\overline{E}=\frac{\sum E_j e^{-E_j/kT}}{\sum e^{-E_j/kT}}=\frac{\sum E_j e^{-E_j/kT}}{Z} \tag{12.3}$$

由此式(12.3)，得到

$$\overline{E}=\frac{kT^2(\partial Z/\partial T)_{N,V}}{Z}=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{12.4}$$

凭借假设1，这个 $\overline{E}$ 现在就认为是和系综所赖以建立的体系的热力学内能 U 等同了。若 $N=L$，它就是摩尔内能 U_m

$$U=\overline{E} \tag{12.5}$$

12.4 熵的统计公式

系综平均熵公式可从式(7.27)给出的熵和几率的普遍关系式 $S=-k\sum P_j \ln P_j$ 得到。从式(12.1) 和式 (12.2)，系综中一体系出现在能量 E_j 的态 j 的几率 P_j 由式 $\ln P_j=(-E_j/kT-\ln Z)$ 给出。

因此

$$S=k\sum \frac{P_j E_j}{kT}+k\sum P_j \ln Z$$

但是，因为 $\sum P_j=1$，所以有 $\sum P_j \ln Z=\ln Z\sum P_j=\ln Z$。另外，$\sum P_j E_j=\overline{E}$，于是有 $S=\overline{E}/T+k\ln Z$，或

$$S=\frac{U}{T}+k\ln Z \tag{12.6}$$

12.5 Helmholtz 自由能和状态方程

从 Helmholtz 函数的定义，$A=U-TS$，以及式(12.6)中的 S，我们得到

$$A=-kT\ln Z \tag{12.7}$$

因此，正则系综配分函数 Z 和 Helmholtz 自由能 A 之间有很简单的关系。

若我们知道 A 作为它自然变数 T，V 的函数，则我们能从式(8.12)，$P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ 求出一物质的状态方程。因此，若能找出一物质的 $Z(V,T)$，就能计算它所有的热力学性质，包括它的状态方程。这一结论对固态、液态和气态都同样正确。

就这样，配分函数 Z 是得到热力学性质的有力统计方法的基础。Archimedes 曾经这样说过“给我一个支点，我就能将地球举起来”，我们能说“给我配分函数，我就能计算这世界上的所有平衡性质”。统计热力学的一般公式列于表 12.1 中。

表 12.1 统计热力学的一般公式

函数	热力学公式	统计公式
A	$U-TS$	$-kT\ln Z$
P	$-(\partial A/\partial V)_T$	$kT(\partial\ln Z/\partial V)_T$
S	$-(\partial A/\partial T)_V$	$k\ln Z+kT(\partial\ln Z/\partial T)_V$
U	$A+TS$	$kT^2(\partial\ln Z/\partial T)_V$
C_V	$(\partial U/\partial T)_V$	$2kT(\partial\ln Z/\partial T)_V+kT^2\left(\frac{\partial^2\ln Z}{\partial T^2}\right)_V$
G	$A+PV$	$kT[V(\partial\ln Z/\partial V)_T-\ln Z]$
H	$U+PV$	$kT[(\partial\ln Z/\partial\ln T)_V+(\partial\ln Z/\partial\ln V)_T]$

12.6 无相互作用粒子 Z 的计算

计算强相互作用粒子（如实际气体中或液体中的粒子）体系的 Z 是一个可畏的问题。

所以你也许不会惊奇在知道了用现在可资采用的技术来计算许多真实体系的 Z 还不可能.

但是，在无相互作用粒子（如理想气体中的粒子）的场合，Z 能够相当容易地计算出. 另一种有直接解的场合是可作为围绕其平衡位置作简谐运动的振动着的原子阵列考虑的完善晶体. 在这些无相互作用粒子场合，系综中一体系的能量可以写成独立粒子能量的加和

$$E=\epsilon_a+\epsilon_b+\epsilon_c+\cdots \tag{12.8}$$

我们从假设单个粒子可以互相区别出发，这样下标 a，b，c 等就意味着粒子 a 在能态 1 和粒子 b 在能态 2 的体系可以和 b 在态 1 和 a 在态 2 的体系在物理上区别开来.

让我们回顾一下粒子配分函数的定义，从式(5.4)，有

$$z_a=\sum e^{-\epsilon aj/kT} \qquad z_b=\sum e^{-\epsilon bj/kT}, \text{等.}$$

现在我们有

$$\begin{aligned} z&=\sum e^{-E j/kT}=(\sum e^{-\epsilon aj/kT})(\sum e^{-\epsilon bj/kT})\cdots \\ &=z_a\, z_b\cdots \end{aligned} \tag{12.9}$$

这结果可借一简例看出. 假设两个有三个能态 1,2,3 的粒子 a, b，则物理可别粒子体系的可能态为

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_{a_1}+\epsilon_{b_1} & \epsilon_{a_1}+\epsilon_{b_2} & \epsilon_{a_1}+\epsilon_{b_3} \\ \epsilon_{a_2}+\epsilon_{b_1} & \epsilon_{a_2}+\epsilon_{b_2} & \epsilon_{a_2}+\epsilon_{b_3} \\ \epsilon_{a_3}+\epsilon_{b_1} & \epsilon_{a_3}+\epsilon_{b_2} & \epsilon_{a_3}+\epsilon_{b_3} \end{array}$$

在这场合

$$Z=\sum e^{-E j/kT}=e^{-(\epsilon a_1+\epsilon b_1)/kT}+e^{-(\epsilon a_2+\epsilon b_1)/kT}+e^{-(\epsilon a_3+\epsilon b_1)/kT}+\cdots$$

以上加和在所有 9 个可能的可别态上进行. 但这一加和就等于 $Z_a\,Z_b$，将 Z_a 和 Z_b 的展开式

$$Z_a=e^{-\epsilon a_1/kT}+e^{-\epsilon a_2/kT}+e^{-\epsilon a_3/kT}$$

$$Z_b=e^{-\epsilon b_1/kT}+e^{-\epsilon b_2/kT}+e^{-\epsilon b_3/kT}$$

相乘，你就可以看出这一点.

我们怎样来应用式(12.9)以得到理想气体的 Z 呢？所有在同一气体容器中的分子具有严格相同的一组允许能态. 因此分子配分函数 z_a, z_b, z_c 等必严格相同，$z_a=z_b=z_c=z$. 所以对一包含 N 个分子的体系，式(12.9)将变为 $Z=z^N$. 但是，分子实际上不是可别粒子，在分子的占有能态间置换单个分子并不产生不同的气体态. 若每一分子占据一不同的分立能态，则将有 $N!$ 个方法在这 N 个态间置换 N 个分子，因此可以将 $Z=z^N$ 校正为不可别分子的 Z 为

$$Z=\frac{1}{N!}z^N \tag{12.10}$$

对在普通温度和压力下的气体，假定每一分子在一分开的能态中是一种很好的近似. 其理由是：可资占用的平动能态的数目比分子的数目要远大得多. 一粒子在一箱中平动能级的公式(4.8)允许我们计算（第 4 章，题 4.20）能量为 ϵ 的可资占用的能态数为

$$N(\epsilon)=\frac{\pi}{6}(8m\epsilon)^{3/2}V/h^3 \tag{12.11}$$

对氧分子在 300 K，体积为 1 L，$\epsilon=\frac{3}{2}kT=6.21\times10^{-21}$J，分子质量 $m=5.32\times10^{-26}$kg,

得 $N(\epsilon)=2.44\times10^{29}$。这数比在 10^5Pa，每升中 O_2 分子的数目（1.82×10^{22}）大了这么多倍，以致在同一能态中找到一个以上分子的机会小到可以忽略。所以，我们用 $N!$ 得到不可别分子的配分函数对所有在普遍温度和压力时的气体在物理上都是正确的。对于星体内部的物质，问题并不这么容易，但那是另一回事了。

有了式(12.10)以后，我们就能成功地解决寻求理想气体 Z 的问题，只要我们能先找出分子配分函数 Z。为计算 Z 仅需知道分子的允许能级。在第 5 章中我们说明了这些能级怎样从量子理论和实验光谱数据计算。关于理论和光谱方法的更多细节将在第 26 章中介绍。

如 3.3 节中所讨论，分子的能量可分为分子质心的平动动能 ϵ_t 和内部自由度的能量项 ϵ_I，如转动和振动等。因此，我们可以写 $\epsilon=\epsilon_t+\epsilon_I$。从 $z=\Sigma e^{-\epsilon_I/kT}$，有 $z=z_t z_I$。所以分子配分函数的平动部分可从其内部运动部分析因子出来。

12.7 平动配分函数

在式(4.7)中，一粒子一维运动的平动能级被写成 $\epsilon_n=n^2h^2/8ma^2$。相应的分子配分函数是

$$z_a=\sum\exp(-n^2h^2/8ma^2)/kT$$

这些能级是这样紧靠着（由于 h^2 很小），因此加和可以换成积分。于是有

$$z_a=\int_0^\infty \exp(-n^2h^2/8ma^2kT)\mathrm{d}n \tag{12.12}$$

为计算积分，令 $x^2=n^2h^2/8ma^2kT$，所以 $\mathrm{d}x=\left(\frac{h^2}{8ma^2kT}\right)^{1/2}\mathrm{d}n$。将这些替换式代入式(12.12)，我们有

$$z_a=\left(\frac{8ma^2kT}{h^2}\right)^{1/2}\int_0^\infty e^{-x^2}\mathrm{d}x$$

现在这积分是一标准形式，$\int_0^\infty e^{-x^2}\mathrm{d}x=\left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/2}$，所以

$$z_a=(2\pi mkT)^{1/2}\frac{a}{h} \tag{12.13}$$

对于三个平动自由度，$z=z_az_bz_c$，它是类似于式(12.13)的三个项的乘积。这样，又由于 $abc=V$，我们从式(12.13)得

$$z_t=(2\pi mkT)^{3/2}V/h^3 \tag{12.14}$$

包含 L 个分子的 1 mol 气体的系综配分函数是

$$Z_t=\frac{1}{L!}z^L=\frac{1}{L!}\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\right]^L \tag{12.15}$$

12.8 单原子气体的热力学函数

让我们讨论一个由原子组成的气体。例子是氦到氡的惰性气体，单原子金属蒸气如汞

蒸气，其他元素如卤素在足够高的温度下分子完全解离为原子。除了在某些场合有电子能量外，气体原子只有平动能量。我们从式(12.15)的平动配分函数 Z_t 计算对理想气体热力学函数的所有平动贡献。先取式(12.15)的对数

$$\ln Z_t = \ln \frac{1}{L!} + L \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\right] \tag{12.16}$$

每摩尔的内能 U_m 得自将式(12.16)的 $\ln Z$ 式代入式(12.4)的 U_m 式

$$U_m = \overline{E} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T}\right) = LkT^2\left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T}\right)$$

$$= RT^2\left(\frac{3}{2}\right)\frac{1}{T} = \frac{3}{2}RT \tag{12.17}$$

这就是能量均分原理所预期的简单结果。理想气体的内能 U_m 是单个分子能量的总和。因为一个分子的平均能量是 $\frac{3}{2}kT$，1 mol 的内能 U_m 就是 $L\cdot\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT$。

不像能量，熵不是单个分子的性质，而与包含许多分子的态的几率有关。理想单原子气体的熵在我们有了式 (12.16) 中的 $\ln Z$ 公式后可从式 (12.6) 来计算。使用 $L!$ 的 Stirling 近似式

$$\ln L! \approx L\ln L - L = \ln\left(\frac{L}{e}\right)^L = L\ln\left(\frac{L}{e}\right) \tag{12.18}$$

或

$$L! \approx \left(\frac{L}{e}\right)^L$$

其中 e 是自然对数的底，等于 2.718…从式 (12.18)，式(12.15) 变成 $Z_t = [(2\pi mkT)^{3/2}eV/Lh^3]^L$，和

$$\ln Z_t = L\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}eV}{Lh^3}\right] \tag{12.19}$$

从式(12.6)，每摩尔的熵是

$$S_m = R\ln\frac{eV}{Lh^3}(2\pi mkT)^{3/2} + \frac{3}{2}R$$

$$S_m = R\ln\frac{e^{5/2}V}{Lh^3}(2\pi mkT)^{3/2} \tag{12.20}$$

Sackur 和 Tetrode 在 1913 年首先得到这方程。

例 12.1 计算理想气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn 在 298.15 K 和 $P = 101.32$ kPa 时的熵。

应用 Sackur-Tetrode 方程时需要下列数据

$R = 8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$	$\pi = 3.1416$
$V = 24.465\times10^{-3}\mathrm{m^3}$	$k = 1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$
$L = 6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$	$T = 298.15$ K
$h = 6.626\times10^{-34}$ Js	$m = M/6.022\times10^{23}$ (其中 M 是以 kg 为单位的原子质量)

将以上数据代入式(12.20)，得到

$S = 195 + \frac{3}{2}R\ln M$　　　$(\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})$

气体	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$10^3M(\mathrm{kgmol^{-1}})$	4.00	20.18	39.95	83.8	131.3	222
$S_m(\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})$	126	146	155	164	170	176

注意熵随着气体摩尔质量增大而增大。质量愈大，式(4.8)给出的平动能级愈是紧密地靠在一起。可资占用的能级数愈大，原子在这些能级间可能排布的数目也愈大，因此宏观平衡态的几率也愈大，气体的熵也愈大。

12.9 内部运动——分子配分函数

若我们从光谱数据知道了分子的内部运动态，则我们就能计算分子内部运动的配分函数。于是可应用式(12.10)和(12.14)来计算理想气体的 Z。若 ϵ_j 是态 j 的内部能级，g_j 是它的统计权重，则

$$z_I=\sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\epsilon_j/kT} \tag{12.21}$$

作为一种相当好的近似，我们可以将分子的内部能量，看作为转动、振动和电子贡献的加和，

$$\epsilon_I=\epsilon_r+\epsilon_v+\epsilon_e \qquad [\text{所以} z_I=z_r z_v z_e] \tag{12.22}$$

12.10 转动配分函数——刚性线型分子

若我们有转动能级的公式，或者，若我们已经用光谱方法测定了这些能级，我们就能计算转动自由度对理想气体熵的贡献。

在刚性双原子分子和线型分子场合时，可得到一个简单的结果。这场合时，只有一个转动惯量 I，但有两个转动自由度。能级由式(4.10)给出，为

$$\epsilon_j=J(J+1)h^2/8\pi^2 I \tag{12.23}$$

若转动惯量足够大，这些能级是这样紧靠一起，以致相邻能级间的 $\Delta\epsilon$ 即使在很小的开氏温度时也比 kT 要小得多。事实上，这一条件对除了 H_2,HD 和 D_2 以外的所有双原子分子都成立。例如 F_2 的转动惯量 I 是 $32.5\times10^{-47}\ \mathrm{kgm^2}$，$N_2$ 的 $I=13.9\times10^{-47}\ \mathrm{kgm^2}$。但是，$H_2$ 的转动惯量只有 $0.46\times10^{-47}\ \mathrm{kgm^2}$。从式(12.23)得，$N_2$ 的 $J=1$ 的能级在 $J=0$ 的零能级以上的高度为 8.00×10^{-23} J，而 H_2 的为 2.42×10^{-21} J.10 K 时的 kT 值为 1.38×10^{-22} J。

为计算转动的分子配分函数，我们将 ϵ_J 的表式，式(12.23) 代入 $z_r=\Sigma g_J e^{-\epsilon_J/kT}$ 中。线型分子转动能级的权重 $g_J=(2J+1)$。这一结果是得自转动运动的量子力学，如21.6节所述。于是转动配分函数变为

$$z_r=\sum_J (2J+1)\exp\left[\frac{-J(J+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right] \tag{12.24}$$

当温度足够高，使 $\epsilon_J \ll kT$，在这加和中分立 J 值的相接两项间的步度变得足够小，使我们可以将对 J 的加和换成对 dJ 的积分。这时

$$z_r=\int_0^{\infty}(2J+1)\exp\left[\frac{-J(J+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right]\mathrm{d}J$$

和

$$z_r = 8\pi^2 I k T/h^2 \tag{12.25}$$

这里要引入一个对称数 σ，它或是等于1（异核）或是等于2（同核）*。因此，式(12.25)变为

$$z_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \tag{12.26}$$

若 ϵ_j 并不比 kT 小许多，则可借 Euler-Maclauriu 加和公式，从式(12.24)得到转动配分函数。我们用下式

$$\Theta_r = h^2/8\pi^2 I k \tag{12.27}$$

定义Θ为特征转动温度。

可以证明

$$z_r = \frac{1}{\sigma\Theta_r}\left[1 + \frac{1}{3}\ \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3 + \cdots\right] \tag{12.28}$$

只要 $T > \Theta_r$，上式可优良到偏差在1%以内。

例12.2　F_2 的 $I = 32.5\times10^{-47}$ kgm²，计算298 K时 F_2 的 z_r

从式(12.26)

$$z_r = \frac{8\pi^2(32.5\times10^{-47}\,\text{kgm}^2)(1.38\times10^{-23}\,\text{JK}^{-1})(298\,\text{K})}{2(6.63\times10^{-34}\,\text{Js})^2}$$
$$= 120$$

12.11　转动能量和熵——线型分子

从式(12.4)和式(12.10)，我们能计算每摩尔的转动能

$$U_m = kT^2\left(\frac{\partial \ln z_r^L}{\partial T}\right) = RT^2\left(\frac{\partial \ln z_r}{\partial T}\right) = \frac{RT^2}{T} = RT \tag{12.29}$$

这恰恰就是两个转动自由度的经典值，与均分原理一致。

熵的转动部分为

$$S_r = k\ln z_r^L + \frac{U}{T} \tag{12.30}$$

将式(12.26)的 z_r 代入，并令 $U = RT$，就得到

$$S_r = R\ln\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R \tag{12.31}$$

例12.3　计算298 K时、F_2 的转动部分贡献的熵。

将例12.2中得到的转动配分函数 $z_r = 120$ 代入式(12.30)，得：

$$S_r = (8.314\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})\ln(120) + (8.314\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$$
$$= 48.1\,\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

从式(12.31)知，转动熵随转动惯量 I 变大而变大。I 愈大，转动能级相互间愈紧

* 见 D. A. Mc Quarrie, *Statistical Thermodynamics* (New York, Harper & Row Publisher, 1973)，第101页。对称数源于核自旋对配分函数的贡献。除了在类似以上所举书目的那些参考书中的非常详细的推导外，对称数还没有一个满意的简单解释。

靠，因此在任一指定T时，就有更多微观态可被占有。因为愈多的态可资应用，分子在这些态间分配的混乱度和无序性就愈大，所以体系的熵就较大。

我们能计算任一分子的转动能和熵，只要已知其结构即可，这是因为从结构可算出转动惯量，而由后者就得到了能量和配分函数。除了氢分子，H_2,HD,D_2，转动运动在15 K以上实际上是经典的*。对于氢和某些氢化物在低温时，我们不能应用式(12.26)而必须执行式(12.24)中的加和以得到转动配分函数。

12.12 怎样计算转动惯量

在分子转动运动中的一个基本量是转动惯量I。对一线型分子，有两个相等的转动惯量，它们的旋转轴通过质心并互相垂直。但是，绕线型分子核间轴却没有转动惯量，这是因为实质上原子所有的质量都集中在很小的核上，后者实际上像一个质量点躺在核间轴上。

在一般情况下，对非线型分子，有三个主转动惯量，定义为

$$
\begin{aligned}
I_a=I_{xx}&=\sum_{j=1}^{n} m_j[(y_j-y_0)^2+(z_j-z_0)^2]\\
I_b=I_{yy}&=\sum_{j=1}^{n} m_j[(x_j-x_0)^2+(z_j-z_0)^2]\\
I_c=I_{zz}&=\sum_{j=1}^{n} m_j[(x_j-x_0)^2+(y_j-y_0)^2]
\end{aligned}
\tag{12.32}
$$

这里x_0,y_0,z_0是分子质心的坐标，而x_j,y_j,z_j是质量为m_j的原子离三个互相垂直的分子转动主轴的距离。如果我们知道了分子的结构，包括所有的键长和键角，我们就能从式(12.32)计算任一分子的转动惯量。但是，应用适用于不同对称性分子的特殊公式要更方便些。这些公式列在表12.2中。对有三个不同转动惯量的不对称陀螺分子，没有任何简单的通式。

例12.4 NF_3是一对称陀螺分子。N—F键长是140 pm，键角FNF是$\Theta=110°$。计算NF_3的三个主转动惯量。

从表12.2对于对称陀螺，有一个平行于陀螺三重轴的$I_{\parallel}$和两个相等的垂直于这轴的$I_{\perp}$。

$$I_c=I_{\parallel}=2\left(\frac{19.0\times10^{-3}\ \text{kg mol}^{-1}}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\right)(1.40\times10^{-10}\ \text{m})^2(1-\cos110°)$$

$$=16.6\times10^{-46}\text{kgm}^2$$

$$I_a=I_b=I_{\perp}=\frac{19.0\times10^{-3}\text{kg mol}^{-1}}{6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}(1.40\times10^{-10}\text{m})^2(1-\cos110°)$$

$$+\frac{14.0\times19.0\times10^{-6}}{6.0^2\times10^{23}(71\times10^{-3})}(1.40\times10^{-10})^2(1+2\cos110°)$$

$$=(8.30+0.39)\times10^{-46}=8.69\times10^{-46}\text{kg m}^2$$

12.13 非线型分子的转动配分函数

球形陀螺、对称陀螺和不对称陀螺的能级全能用量子力学算出。但对于这些多原子分

---

* 是由于核自旋异构体(正和仲)的效应，见Mc Quarrie。见前注。

子，应用经典近似的配分函数总已足够。详细的推导可在标准参考著作中找到。在最普遍情况下的即不对称陀螺的最终结果是

$$z_r=\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_a kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_b kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_c kT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{12.33}$$

较高对称性的特殊情况立即可得：

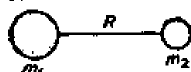
球形陀螺：$I_a=I_b=I_c$

对称陀螺：$I_a=I_b\neq I_c$

对对称数 σ 必须给以特别注意。它是分子绕其对称轴旋转而"转回到本身"的不同方法数。例如 H_2O 的 $\sigma=2$，NH_3 的 $\sigma=3$，C_2H_4的 $\sigma=4$，苯和甲烷的 $\sigma=12$。在配分函数（状态和）中包含对称数可以防止我们将相同的转动态算了两次。

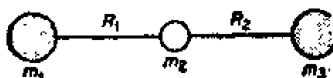
表 12.2 不同类型分子的转动惯量公式

1. Diatomic



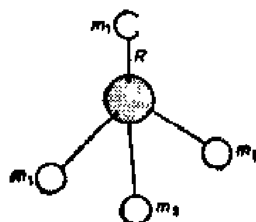
$I=\mu R^2 \qquad \mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$

2. Linear triatomic



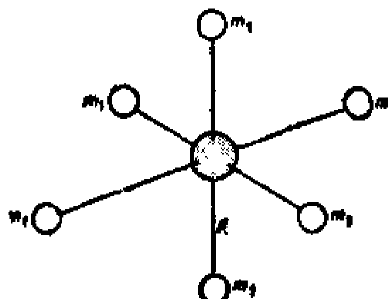
$$I=\frac{m_1m_3(R_1+R_2)^2+m_2(m_1R_1^2+m_3R_2^2)}{m_1+m_2+m_3}$$

3. Spherical tops

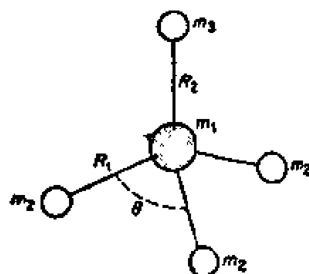


$I=\frac{8}{3}m_1R^2$

$I=4m_1R^2$



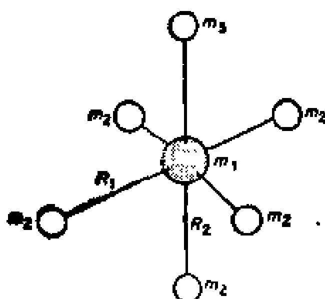
4. Symmetric tops



$$I_{\perp}=m_2R_1^2(1-\cos\theta)+\frac{m_2}{m}(m_1+m_3)R_1^2(1+2\cos\theta)+\frac{m_3}{m}R_2\left[(3m_2+m_1)R_2+6m_2R_1\left(\frac{1+2\cos\theta}{3}\right)^{1/2}\right]$$

$m=m_1+3m_2+m_3$

$I_{\parallel}=2m_2R_1^2(1-\cos\theta)$



$I_{\perp}=2m_2R_1^2+2m_3R_2^2$

$I_{\parallel}=4m_2R_1^2$

例 12.5 计算 NF_3 在 400 K 时熵的转动贡献，其转动惯量见例 12.4.

从式(12.33)，此时 $\sigma=3$，得

$$z_r=\frac{\pi^{1/2}}{3}\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}(I_aI_bI_c)^{1/2}$$

$$=\frac{\pi^{1/2}}{3}\left[\frac{8\pi^2(1.38\times10^{-23}\,\text{JK}^{-1}(400\,\text{K})}{(6.63\times10^{-34}\,\text{Js})^2}\right]^{3/2}(16.6\times10^{-46}\text{kgm}^2)^{1/2}$$

$$\times(8.69\times10^{-46}\text{kgm}^2)$$

$$=20700$$

$$S=R\left(\frac{3}{2}+\ln z_r\right))=95.1\ \text{JK}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

12.14 振动配分函数

当分子的振动可以看作为简单的简谐振动时，分子的振动配分函数可容易地算出。能级由式(4.11)给出为 $\epsilon_v=(v+1)h\nu$，v 为振动量子数，取整数值 $v=0,1,2,3$ 等。各振动自由度相当于振动的一个正则模，在其中所有分子中的原子以相同频率 ν 并以同一相位振动。分子的总振动能是不同自由度中能量的总和。分子的振动配分函数是各振动自由度配分函数的乘积，$z_v=z_1z_2z_3\cdots z_n$。这一乘积可写成

$$z_v=\prod_{i=1}^{n} z_{vi} \tag{12.34}$$

各配分函数有形式

$$z_{vi}=\sum e^{-\epsilon i/kT}=\sum_v e^{-(v+\frac{1}{2})h\nu i/kT}$$

$$=e^{-h\nu i/2kT}\sum e^{-vh\nu i/kT}$$

因为 $\sum y^i=1+y+y^2+\cdots=(1-y)^{-1}$，乃有 $\sum e^{-iy}=(1-e^{-y})^{-1}$。于是各自由度的振动配分函数简单是

$$z_{vi}=e^{-h\nu i/2kT}(1-e^{-h\nu i/kT})^{-1} \tag{12.35}$$

例 12.6 F_2 的基本振动频率是 2.676×10^{13} Hz，F_2 在 298.15 K 时的振动配分函数是多少?

$$\frac{h\nu}{kT}=\frac{(6.626\times10^{-34}\text{Js})(2.676\times10^{13}\text{s}^{-1})}{(1.381\times10^{-23}\text{JK}^{-1})(298.15\text{K})}=4.306$$

于是，从式(12.35)

$$z_v=e^{-2.153}(1-e^{-4.306})^{-1}$$

$$=0.1177$$

典型的振动配分函数比典型的转动配分函数要小得多，后者反过来又比典型平动配分函数小得多。配分函数给出了一个在指定温度时可能占有的能级数的粗略指示，这是因为当一能级 ϵ_i 的被占有的几率变成近乎为零时，项 $e^{-\epsilon i/kT}$ 变为零。分子配分函数的公式列在表 12.3 中。

表 12.3 分子配分函数

运 动	自由度	配分函数	大小数量级(~300K)
平 动	3	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$	10^{30}—$10^{32}V(m^3)$
转动(线型分子)	2	$\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$	10—10^2
转动(非线型分子)	3	$\frac{8\pi^2(8\pi^3 ABC)^{1/2}(kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$	10^2—10^3
振动(每一正则模)	1	$\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}}\left(e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\right)$	10^{-2}—10

12.15 振动能量和熵

对于所有平动和几乎所有转动，每一自由度的能量具有经典值，即每摩尔$\frac{1}{2}RT$。但对于振动，经典值只在高温极限时能成立。从式(12.4)和式(12.35)，每一自由度每摩尔的振动能量是

$$U_m=kT^2\frac{\partial \ln z^L}{\partial T}=RT^2\frac{\partial \ln z}{\partial T}$$

$$U_m=L\frac{h\nu}{2}+\frac{Lh\nu e^{-h\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} \tag{12.36}$$

将每摩尔零点能量 $L\left(\frac{h\nu}{2}\right)$记为 U_{m0}，$\frac{h\nu}{kT}$记为 x，则式(12.36)变为

$$U_m-U_{m0}=\frac{Rxe^{-x}}{1-e^{-x}} \tag{12.37}$$

每摩尔的振动热容是

$$C_{Vm}=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V=\frac{Rx^2}{2(\cosh x-1)} \tag{12.38}$$

摩尔 Gibbs 和 Helmholtz 能量的振动贡献是

$$G_m=A_m=U_{m0}+RT\ln(1-e^{-x})$$

或$(G_m-U_{m0})/T=R\ln(1-e^{-x})$（注意 $G=A+PV$ 和 $PV=0$ 因为 z_v 不是 V 的函数，振动对压力无贡献。）

熵的简谐振子贡献可从式(12.6)和式(12.36)得到。对每一自由度

$$S_m=R\left[\frac{x}{e^x-1}-\ln(1-e^{-x})\right] \tag{12.39}$$

这些函数被记载成简表以方便计算振动贡献。表 12.4 列出了经删略的一组这样的数值。因为

$$S=\frac{U-U_0}{T}-\frac{G-U_0}{T} \tag{12.40}$$

所以熵未被单独列出。

表 12.4　简谐振子的摩尔热力学函数（能量单位为 $\mathrm{Jmol^{-1}}$）

$x=\frac{h\nu}{kT}$	C_V	$\frac{U-U_0}{T}$	$\frac{-(G-U_0)}{T}$	$x=\frac{h\nu}{kT}$	C_V	$\frac{U-U_0}{T}$	$\frac{-(G-U_0)}{T}$
0.10	8.305	7.912	19.56	1.70	6.573	3.159	1.677
0.15	8.297	7.707	16.93	1.80	6.393	2.958	1.502
0.20	8.289	7.510	14.20	1.90	6.209	2.778	1.347
0.25	8.272	7.318	12.55	2.00	6.021	2.603	1.209
0.30	8.251	7.130	11.23	2.20	5.640	2.279	0.976
0.35	8.230	6.945	10.14	2.40	5.255	1.991	0.7907
0.40	8.205	6.761	9.230	2.60	4.870	1.734	0.6418
0.45	8.176	6.586	8.479	2.80	4.494	1.507	0.5213
0.50	8.142	6.410	7.703	3.00	4.125	1.307	0.4246
0.60	8.071	6.067	6.615	3.50	3.270	0.9062	0.2552
0.70	7.983	5.740	5.708	4.00	2.528	0.6204	0.1535
0.80	7.883	5.427	4.962	4.50	1.913	0.4204	0.0933
0.90	7.774	5.125	4.339	5.00	1.420	0.2920	0.0556
1.00	7.657	4.841	3.816	5.50	1.036	0.1878	0.0338
1.10	7.523	4.565	3.366	6.00	0.7435	0.1238	0.0209
1.20	7.385	4.301	2.982	6.50	0.5296	0.0815	0.0125
1.30	7.234	4.049	2.645	7.00	0.3723	0.0531	0.0075
1.40	7.079	3.820	2.355	8.00	0.1786	0.0221	0.0025
1.50	6.916	3.582	2.039	9.00	0.0832	0.0092	0.0016
1.60	6.745	3.365	1.875	10.00	0.0376	0.0037	0.0004

例 12.7　对一摩尔在 298 K 的 F_2，计算其 U，S，G 和 C_V 的振动贡献，已知 F_2 的基本振动频率 $\nu_0=2.676\times10^{13}\mathrm{Hz}$

和例 12.6 中一样，$x=\frac{h\nu}{kT}=4.306$。用内插法，从表 12.4，有：$\frac{U-U_0}{T}=0.498\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}$；$-\frac{(G-G_0)}{T}=0.117\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$，$U_0=\frac{1}{2}Lh\nu_0=5330\ \mathrm{J}$；因此 $U_m=5480\mathrm{Jmol^{-1}}$。注意，大部分振动能是零点能。$G_m=5300\ \mathrm{Jmol^{-1}}$。因此，从式（12.40），$S_m=0.6\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$。我们现在能将各种贡献相加以找出 298 K 时 F_2 的熵：$S_m=S_t+S_r+S_v=154.7+48.1+0.6=203.4\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}}$。这一统计熵值与从热容测量得到的第三定律熵值203.2 $\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ 符合良好。振动 C_V 得自式(12.38)

$$C_{Vm}=\frac{(8.314\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}})(4.306)^2}{2(37.24-1)}=2.1\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

经典值则为 $R=8.314\mathrm{JK^{-1}mol^{-}}$

12.16 热容

将 U 的表式对 T 求导就可以立即算出 C_V 的值，$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 。于是，理想气体的 C_P 值可得自式 $C_P=C_V+nR$。

平动对 C_V 的贡献恒为经典值 $\frac{3}{2}nR$。对双原子分子，转动和振动的 C_V 可用转动和振动特征温度方便地表出，这两特征温度的定义依次是：

$$\Theta_r=h^2/8\pi^2 Ik \tag{12.41}$$

$$\Theta_v=h\nu/k \tag{12.42}$$

表 12.5 列出了一些分子的特征温度。

图 12.3 中画出了双原子分子转动和振动热容分别作为 $\frac{T}{\Theta_r}$ 和 $\frac{T}{\Theta_v}$ 函数的曲线。当 T 达到约 2Θ 时，$\frac{C_V}{R}$ 趋近于经典值 1。［你如何解释下列事实：在一定温度范围内 C_V(转动)实际上超过经典值?］

表 12.5 特征转动和振动温度

分子	Θ_r(K)	Θ_v(K)	分子	Θ_r(K)	Θ_v(K)
H_2	85.3	6215	N_2	2.88	3374
D_2	42.7	4394	O_2	2.07	2256
Cl_2	0.351	308	HCl	15.02	4227
Br_2	0.116	463	HBr	12.02	3787
I_2	0.0537	308	HI	9.06	3266

例 12.8 从表 12.5 中的 Θ_r 和 Θ_v 值，估算 N_2 的 C_V（振动）和 C_V（转动）有一半经典值（每摩尔为 R）时的温度

该值可从图 12.3 的曲线上直接读出。对于 N_2，$\Theta_r=2.88$ K，$\Theta_v=3374$ K，$\frac{C_V}{nR}=\frac{1}{2}$ 在 $\frac{T}{\Theta_v}=0.38$，$\frac{T}{\Theta_r}=0.43$，

即分别在 $T=1280$ K 和 $T=1.24$ K。

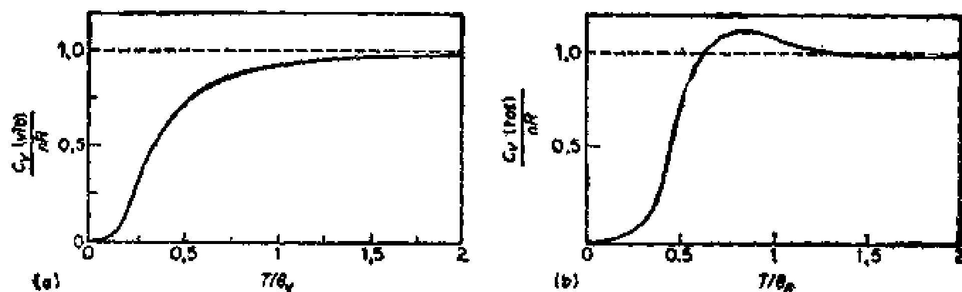


图 12.3 (a) 双原子气体 C_V 的振动贡献 (b) 双原子气体 C_V 的转动贡献。虚线是基于能量经典均分的预言值

12.17 振动能量和分子解离

如果一振动着的双原子真像一简谐振子，其势能对核间距的曲线像图 3.9 的抛物线，则分子不管获得多少振动能，也永远不会解离。但我们知道，像 I_2、Cl_2 和 N_2 等分子，在升高温度时，就解离成原子。这种解离是振动的幅度增加到超过恢复力能将原子重新聚集一起这一极限的结果。所以，振动着的分子行为像一非谐振子，其中恢复力（和力常数 κ）随核间距增大而下降。

典型双原子分子，I_2 的实际势能曲线见图 12.4。曲线上有部分振动能级重叠在一起。

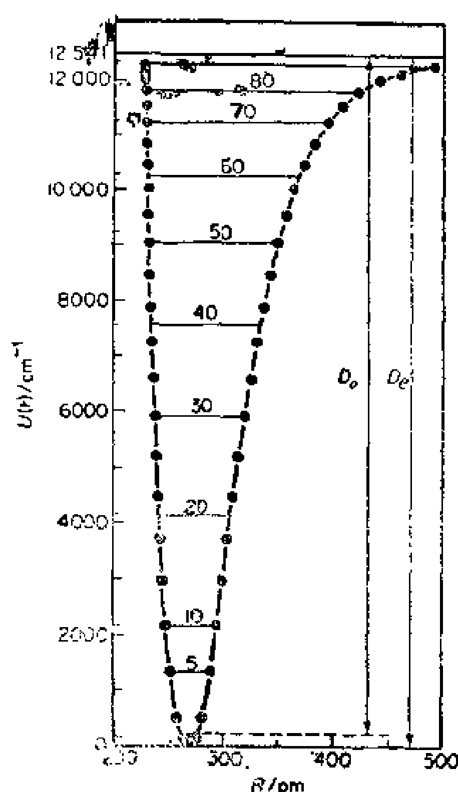


图 12.4 从紫外光谱计算出的 I_2 的势能随核间距离变化的曲线。图中间隔地画出了部分能级。(D. Verma, *J. Chem. Phys.*, 32, 738(1960))

振动的恢复力是曲线的斜率 $\frac{\partial u}{\partial r}$，它在较高振动能级时变小，并随着曲线变成与核间距轴平行而最终变为零。在这一点，振动能恰好足够将分子解离成原子。分离了的碘原子在静止时的能级比势能曲线的极小值高 2.49×10^{-19}J ($12540\ cm^{-1}$)。

在低振动能级时，曲线与抛物线接近，因此能级和简谐振子模型的能级靠近。低振动能级与简谐振子模型间的一致性解释了这一模型在计算解离不明显温度时的热力学性质会这样好。不过，我们应该记住，统计热力学方法并不受分子内部能量的任一特殊模型所约束。若有适当的光谱数据可采用，我们总能借在实验能级 ϵ_j 上加和 $e^{-\epsilon_j/kT}$ 而直接计算分子配分函数。

在图 12.4 中，势能曲线的极小值被取作为能量零点，以与振动配分函数中所取的零点一致。在用量子力学计算分子能量中，更常取分离原子所对应的能量为零点。于是图 12.4 中的各振动能级均应是负的能量。

能量 D_e 被称为分子的光谱解离能。它是势能曲线极小点和分离原子能级间的能量差。

最低的振动能级不为零，而是 $\frac{1}{2}h\nu_0$，即频率为 ν_0 的振动的零点能。最低振动能级和分离原子能级间的能量差为 D_0，称为化学解离能。用这一名称是因为在化学反应中分子总具有至少等于零点能 $\frac{1}{2}h\nu_0$ 的振动能。所以

$$D_e=D_0+\frac{1}{2}h\nu_0 \tag{12.42}$$

12.18 晶体的统计热力学

1819 年，Dulong 和 Petit 发现了固体元素在室温时的热容通常接近式 $\frac{C_V}{nR}=3$ 所给出的值。这一结果可用能量均分原理解释。一包含 n 摩尔某元素的晶体由 nL 个原子组成，它共有 $3nL$ 个自由度。除了 6 个以外，所有这些自由度都是振动，而由于 $3nL-6\approx 3nL$，晶体的经典振动能应是 $3nL(kT)=3nRT$，所以 $C_V=3nR$。实际上，在有些场合，Dulong-Petit 规则失败得很厉害，特别是对像金刚石这种轻、硬的晶体。C_V 与 T 间关系的数据给出类似图 12.5 的结果，当然它与能量的经典均分定律并不符合。

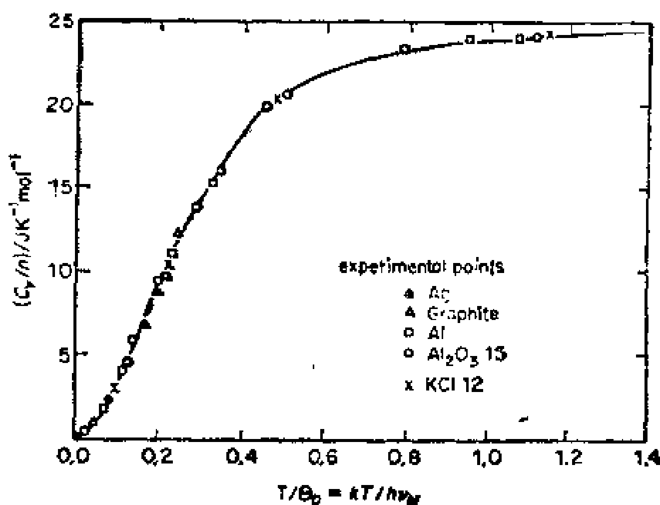


图 12.5 固体热容 C_V 与 T/Θ_D 间的函数关系

1906 年，Einstein 提出了晶体热容的量子理论。他用了一个模型，在其中振动能量分配在 $3nL$ 个独立的简谐振子上，所有简谐振子是同一频率 ν_E。于是不带 $N!$ 因子的式(12.10)给出晶体的 $Z=z^{3nL}$，而 z 由式（12.35）给出。于是 12.15 节的公式和表 12.4 中的函数可直接用于 Einstein 模型晶体。除了在温度低于 20 K 以外，计算得的 C_V 值是好的，低于 20 K 时 C_V以 $C_V=aT^3$ 的形式趋向于零，而 Einstein 的 C_V 比这下降得要快得多。

De bye 意识到，Einstein 模型只取一个 ν 来匹配较高温度时的数据，失败在没有考察到在极低温度时对晶体吸收能量重要的低频振动。Debye 假设晶体振动分布在从 -0 到一极大值 ν_D 的宽的频率范围内。密度函数是 $g(\nu)=(9nL/\nu_D^3)\nu^2$。于是任意一个热力学函数，例如 C_V，就可以用 12.15 节的简谐振子对密度函数 $g(\nu)$ 取平均而计算出。例如，

$$C_V=\int_0^{\nu_D}C_V(\nu)g(\nu)\,d\nu$$

图 12.5 中的实曲线就是从 Debye 理论计算出的 C_V 的值，在其上重叠了实验点。理论和实验的一致性是极好的。特别是，理论正确给出了 C_V 对 T^3 的低温依赖关系和高温 Dulaug-Petit 极限 $C_V=3nR$。一些 Debye 特征温度列在表 12.6 中。[CaF_2 的经典(Dulaug 和 Petit)C_V 值是什么？]

12.19 电子配分函数

当我们在第 5 章中讨论分子内部运动时，我们假定分子总在它们的称为基态的最低电子态。因为几乎所有原子的质量都集中在它们的核上，分子的平动、转动和振动性可以作为它们核的运动来描述。分子也能获得分立的能量量子，若分子中的一个电子从其基态跃迁

表 12.6 Debye 温度 Θ_D(K) 值

Cs	40	KCl	227
Pb	88	Ca	230
Hg	72	Zn	235
K	91	NaCl	281
Na	156	Cu	343
Au	180	Al	428
Ag	183	Fe	432
Ag	226	CaF_2	474
Pt	228	Be	1000

到一激发电子态。电子能量通常比振动能量要大得多，所以我们可将振动能量描绘成是重叠在各电子态势能曲线上的分立能级。有时，一个电子能级有多于一个具相同能量的态，在这种情况下，我们称所讨论的电子态具有重数或简并度 g。

若电子态有能量 $\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots$，和重数 $g_1, g_2, \cdots$，则电子配分函数是

$$z_e = g_0 + g_1\, e^{-\epsilon_1/kT} + g_2\, e^{-\epsilon_2/kT} + \cdots = \Sigma\, g_i\, e^{-\epsilon_i/kT} \tag{12.44}$$

对大多数双原子分子，最低能态是自旋单重（$g_0 = 1$），而次低电子态的能量是这样高，使得除在极高温度外，$e^{-\epsilon_1/kT} \approx 0$。在这情况下，$z_e = 1$。

若一分子有一个或几个能量较低的电子态，则必须对每一这样的态分别计算内部配分函数（$z_I = z_v z_r z_e$）。[为什么？]例如，对基态 A 和激发态 B，有

$$z = z_t(g_A\, z_{IA} + g_B\, z_{IB}\, e^{-\epsilon_B/kT}) \tag{12.45}$$

例 12.9 O_2 的基态是一自旋叁重态（$^3\Sigma$），其第一激发态是比基态高 7880 cm^{-1} 的自旋单重态（$^1\Delta$）。应用式(12.45)到 1000 K 时的 O_2

除了不具角动量的 Σ 态外，轨道重数是 $g = 2$。因此，$g_0 = 3$，$g_1 = 2$，$\epsilon_1/kT = hc\tilde{\nu}/kT = 11.4$，所以 $e^{-\epsilon_1/kT} = e^{-11.4}$。于是 $z = z_t(3z_{I0} + 2z_{I1}e^{-11.4}) \approx 3z_t z_{I0}$，可见，即使在 1000K，第一激发态对 z 也无贡献。

例 12.10 F 基态的简并度 $g_0 = 4$，第一激发态位在基态以上 $\tilde{\nu} = 404.0\text{cm}^{-1}$ 处。其简并度 $g_1 = 2$。1000K 时在第一激发态的 F 原子数是多少？

所求的分子数是 $f_1 = g_1 e^{-\epsilon_1/kT}/(g_0 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \cdots)$。

$$\frac{\epsilon_1}{kT} = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = \frac{(6.63\times10^{-34}\text{Js})(3.0\times10^8\text{ms}^{-1})(404\times10^2\text{m}^{-1})}{(1.38\times10^{-23}\text{JK}^{-1})(10^3\text{K})}$$

$$= 0.582$$

$$e^{-x} = e^{-0.582} = 0.559,$$

$$f_1 = \frac{2(0.559)}{4 + 2(0.559)} = 0.218$$

12.20 统计热力学中的第三定律

式(12.2)中的正则系综配分函数表式是在一体系的所有允许态上的加和。但可能有

多于一个态具有严格相同的能级 E_j。在这情况下，能级有简并度 g_j，这里 g_j 就是具能量 E_j 的态数。若我们将简并度因子包括在内，则配分函数 $Z(V,T)$ 也可写成能级的加和。因此

$$Z(V,T)=\Sigma g_j e^{-E_j/kT} \tag{12.46}$$

若你记住当 g_j 出现在加和中时，我们是对能级加和，而当 g_j 不出现时，我们是对态加和，则对这两种不同的书写 $Z(V,T)$ 的方式就不会发生混淆了。

式(12.46)中的表达式对获得温度 T 趋于绝对零度极限时熵 S 的极限值是方便的。当 $T\to 0$ 时，我们一定能忽略 Z 中除开头两项以外的所有项，故式(12.6)变为

$$S=\frac{1}{T}\frac{g_0E_0e^{-E_0/kT}+g_1E_1e^{-E_1/kT}}{g_0e^{-E_0/kT}+g_1e^{-E_1/kT}}+k\ln(g_0e^{-E_0/kT}+g_1e^{-E_1/kT})$$

靠近极限 $T=0$ 时，$e^{-E_1/kT}\ll e^{-E_0/kT}$，而第二项可按 $\ln(1+x)\approx x$ 展开，所以有

$$S=\frac{E_0}{T}+\frac{E_1}{T}\frac{g_1}{g_0}\cdot e^{-(E_1-E_0)/kT}+k\ln g_0-\frac{E_0}{T}+k\frac{g_1}{g_0}e^{-(E_1-E_0)/kT}$$

在 $T=0$ 的极限时，保留下来的指数项比 T 的减小要快得多，所以只留下

$$S_0-k\ln g_0 \tag{12.47}$$

若系综最低能态的简并度 $g_0=1$，则当 $T\to 0$ 时，$S_0\to 0$，系综的所有体系均进入它们的最低能态。这就是 $T\to 0$ 极限时完善晶体的情况。并相应于第三定律的 Lewis 和 Randall 表述（第107页）。

g_0 可能不等于1的原因有几个，其中部分被认为是化学热力学中的特殊情况，其他的则被排除在惯例以外。晶体中的分子即使在最低可能温度时仍然有多于一种结构排布。确实，低温可能有效地“冻结”晶体中的无序的排布。一个例子是氧化亚氮，如图7.9所示。

例12.11 晶体 CH_3D 中的残熵 S_0 是多少？

CH_3D 是一四面体分子，在晶体中 C—D 键相对于邻近分子可以有四个不同取向。因此

$$S_0=k\ln g_0=k\ln(4)^L=R\ln 4$$
$$=11.5\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

0 K 时残熵的另一个根源是元素的同位素组成。除非我们明确地关注使同位素分离或富集的反应，我们都忽略在化学反应中发生的同位素组成的微小变化。在化学热力学中，我们采用这样的惯例，元素在 0 K 时的晶态具有极限熵 $S_0=0$，而不管它们的天然同位素组成。例如，0 K 时铅的晶体被指定有熵 $S_0=0$，尽管事实上它是四个同位素的混合物。

0 K 时残熵的又一个根源是化学元素原子的核自旋。这些将使 $g_0\neq 1$，但这一般被惯例所不顾而径令 $S_0=0$。

所以，我们可以看到，第三定律在统计热力学中有一简单的基础，但对于化学热力学的实际目的，我们并不试图包含所有对 g_0 的贡献，而宁肯采用一种惯例，使 $S_0=0$，这对实际化学反应的热力学处理是非常有用的。

12.21 平衡常数

统计热力学给出了一个简单和直接的方法用反应物和产物分子的配分函数计算理想气

体反应的平衡常数。讨论一个在理想气体混合物中的十分普遍的反应，记为$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}=c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$。用化学势表示的平衡条件由式(8.54)给出，为

$$c\mu_C+d\mu_D-a\mu_A-b\mu_B=0 \tag{12.48}$$

得到化学势统计表式的最直接方法是通过 Helmholtz 自由能，$A=-kT\ln Z$，和式(8.49)，$\mu_A=\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B,n_C,n_D}$。对 μ_B，μ_C 和 μ_D 有类似表式。

体系中 A 分子的数目 N_A 与摩尔数 n_A 的关系为$N_A=Ln_A$，其中 L 是 Avogadro 常数。因此 $\mu_A=L\left(\frac{\partial A}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_B,N_C,N_D}$。因为 $A=-kT\ln Z$，$\mu_A=-kTL\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_B,N_C,N_D}$。从式 (12.10) $Z_A=z_A^{N_A}/N_A!$，$\ln Z_A=N_A\ln z_A-\ln N_A!$。从 $N!$ 的 Stirling 公式，$\ln Z_A=N_A\ln z_A-N_A\ln N_A+N_A$。所以$\frac{\partial}{\partial N_A}(\ln Z_A)=\ln z_A-\ln N_A-1+1=\ln(z_A/N_A)$，和

$\mu_A=-LkT\ln\left(\frac{z_A}{N_A}\right)$。于是式(12.48)的平衡条件变为

$$d\ln\frac{z_D}{N_D}+c\ln\frac{z_C}{N_C}-a\ln\frac{z_A}{N_A}-b\ln\frac{z_B}{N_B}=0$$

重排后，得到

$$\frac{N_D^d N_C^c}{N_A^a N_B^b}=\frac{z_D^d z_C^c}{z_A^a z_B^b} \tag{12.49}$$

分子配分函数 z 只是 T 和 V 的函数，$z(T,V)$。所以，式 (12.49) 所给出的平衡时的分子数比只是 T 和 V 的某种函数，即平衡常数。所以，这一推导提供了一个存在平衡常数的新的统计热力学证明并提供了一个直接用分子配分函数表述的平衡常数表式。

为方便起见，将体积 V 从 z 函数中分离出来，记 $z'V=z$。再引分子数浓度 $C=\frac{N}{V}$ 到式(12.49)中，有：

$$\frac{C_D^d C_C^c}{C_A^a C_B^b}=\frac{z_D'^d z_C'^c}{z_A'^a z_B'^b}$$

或用摩尔浓度，$c=C/L$

$$\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}=L^{(a+b-c-d)}\frac{z_D'^d z_C'^c}{z_A'^a z_B'^b} \tag{12.50}$$

因为 $P=cRT$，$c=P/RT=P/LkT$，上式变为

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}=(kT)^{c+d-a-b}\frac{z_D'^d z_C'^c}{z_A'^a z_B'^b} \tag{12.51}$$

从式(8.30)，用分压表示的平衡常数是 $K_P=\frac{(P_C^c P_D^d)}{P_A^a P_B^b}(P^\circ)^{a+b-c-d}$ 所以，从式(12.51)，我们得到

$$K_P=\left(\frac{kT}{P^\circ}\right)^{c+d-a-b}\frac{z_D'^d z_C'^c}{z_A'^a z_B'^b} \tag{12.52}$$

这是一个十分有用的公式，因为它允许我们从反应物和产物分子的性质计算任一理想

气体反应的 K_P，这些分子性质大多得自光谱数据，它们给出了分子的能级。计算配分函数必需的数据是分子的质量、核间距、振动频率和电子能级。从这些分子结构的基本信息，我们现在能得到气相分子间各种可能反应的平衡常数。这一简单理论只限于理想气体，因为，如前已强调过的，只有对理想气体我们才能将其体系性质用单个孤立分子的性质表述出来。对非理想气体、液体和固体，我们必须考虑众多分子间的相互作用。平衡的一般理论仍然是好的，但计算变成困难得多。

12.22 *Kp* 的统计解释

让我们来讨论统计理论应用于一简单反应 A⇌B。A 和 B 可能代表两个异构体，例如丁烷和异丁烷。图 12.6 列出了两组能级，$\epsilon_j(A)$ 属于 A，$\epsilon_j(B)$ 属于 B。在两种场合，这图中的参考能级相当于分子完全解离成基态原子的能级。两化合物最低能级 ($j=0$) 的差是

$$\Delta\epsilon_0=\epsilon_0(B)-\epsilon_0(A) \tag{12.53}$$

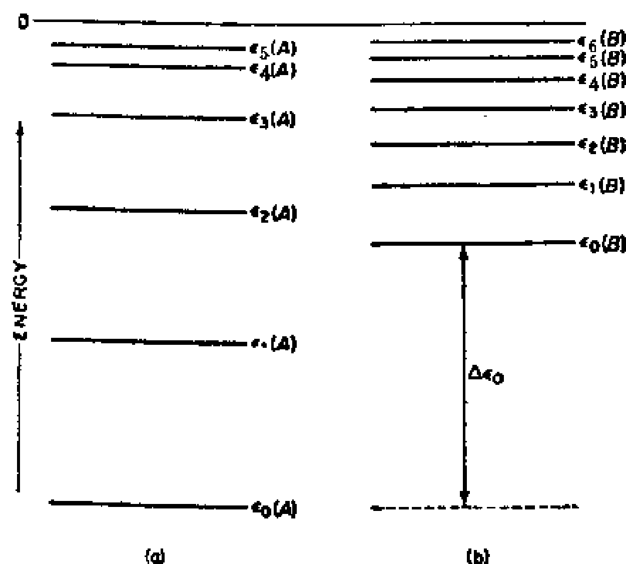


图 12.6 两异构分子 A 和 B 的能级组

当反应 A⇌B 达到平衡时，A 分子按 Boltzmann 分布律分布在各个能级 $\epsilon_j(A)$ 上，而 B 分子类似地分布在它们自己的各个能级 $\epsilon_j(B)$ 上。

若我们取整个体系的零能级为 A 分子的最低能级，则 A 的配分函数简单是

$$z_A=\sum_{j=0}^{\infty}\exp\left[\frac{-\epsilon_j(A)}{kT}\right]$$

为讨论 A 和 B 间的平衡，我们必须用与 A 时一样的零能级来计算 B 的能级。因此从式 (12.53)，有

$$z_B=\sum_{j=0}^{\infty}\exp\left[\frac{-[\epsilon_j(B)+\Delta\epsilon_0]}{kT}\right]$$

$$=\exp\left(\frac{-\Delta\epsilon_0}{kT}\right)\sum_{j=0}^{\infty}\exp\left(\frac{-\epsilon_j(B)}{kT}\right)$$

作了这样的共同零能级的指定后，就能从式(12.53)得到平衡常数的统计表式．对反应 $A \rightleftharpoons B$

$$K_P = \frac{z'_B}{z'_A} \exp\left(\frac{-\Delta\epsilon_0}{kT}\right) \tag{12.54}$$

于是 $A \rightleftharpoons B$ 的平衡常数有一个简单的统计解释．它是体系在平衡时在B的能级的几率和除以体系在A能级的几率和．

12.23 Kp 的计算例子

K_P 从统计公式(12.52)很快可算出的一个有意义的反应类型是双原子气体的解离．

例12.12 计算反应 $^{35}Cl_2 \rightleftharpoons 2^{35}Cl$ 在 2000 K 时的 K_P．解离能是 $D_0 = 238.9\ kJmol^{-1}$．Cl的基态是 $^2P_{3/2}$，其重数 $g_0 = 4$，另有一比基态高 881 cm^{-1} 的低激发态 $^2P_{1/2}$，其重数为 $g_1 = 2$．Cl_2 的振动频率 $\nu = 1.694 \times 10^{13}$ Hz，转动惯量 $I = 1.16 \times 10^{-45}\ kgm^2$．Cl原子的质量是 $m = 0.035/6.023 \times 10^{23} = 5.81 \times 10^{-26}$ kg，

我们应用式(12.45)和(12.52)，并分开来计算平衡常数的各个部分．当然，原子只有平动和电子配分函数．

$$K_p = \frac{P_{Cl}^2}{P_{Cl_2}P^\circ} = \frac{kT}{P^\circ}\ \frac{z_t'^2(Cl)}{z_t'(Cl_2)}\ \frac{1}{z_r(Cl_2)}\ \frac{1}{z_v(Cl_2)}\ \frac{z_e^2(Cl)}{z_e(Cl_2)}$$

$$K_p = \frac{kT}{P^\circ}\ \frac{(\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\ \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I kT}(1 - e^{-h\nu/kT})(4 + 2e^{-\epsilon_1/kT})^2 e^{-\Delta\epsilon_0/kT}$$

$$K_p = (2.72 \times 10^{-25})(1.23 \times 10^{33})(3.48 \times 10^{-4})(0.334)(25.6)(5.76 \times 10^{-7})$$
$$= 0.573$$

我们现在给出另一个计算平衡常数的例子．在两小时内（包括需要找寻数据的时间），就可以算出在一段温度范围内它的 Kp，而实验测量需要一年以上时间且得到的结果并不精确．

例12.13 计算 700 K 时反应 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ 的平衡常数 K_p．

为计算配分函数 z，再算出 K_P，需要知道分子的质量 m、转动惯量 I、对称数 σ、振动频率 ν 和解离能 D_0，这些数据如下：

	H_2	I_2	HI
$m(10^{-26}kg)$	0.335	42.15	21.24
R_e(pm)	74.0	267	160
$\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)(10^{-27}kg)$	0.837	105.4	1.661
$I = \mu R_e^2(10^{-46}kgm^2)$	0.0458	75.14	0.425
σ	2	2	1
$\nu(10^{13}Hz)$	12.95	0.642	6.805
$D_0(kJmol^{-1})$	431.8	149.0	295.0

从式(12.52)和配分函数的方程，得

$$K_I=\left(\frac{m_{HI}^2}{m_{H_2}m_{I_2}}\right)^{3/2}\left(\frac{4I_{HI}^2}{I_{H_2}I_{I_2}}\right)\frac{(1-e^{-h\nu_{H_2}/kT})(1-e^{-h\nu_{I_2}/kT})}{(1-e^{-h\nu_{HI}/kT})^2}$$

$$\times e^{(2D0_{HI}-D0_{H_2}-D0_{I_2})/kT}$$

$$=(32)^{3/2}(0.210)\frac{(1)(0.356)}{(0.991)^2}e^{1.58}=66.9$$

实验值是 $K_P=60.3$

以下再给一个同位素交换反应平衡常数的计算例子。它将说明涉及同位素交换的反应零点能差的重要性。

例 12.74 计算 200K 到 700 K 间，反应 $H_2+D_2\rightleftharpoons 2\,HD$ 的 K_p 随温度改变的函数关系。H_2 的振动频率是 12.95×10^{13}Hz.

核比电子重得多，所以在计算一分子中电子和核的相互作用能时可假定核是固定的。因此，所有这三类氢分子，H_2、D_2 和 HD，具有相同的平衡核间距 R_e，相同的力常数 κ 和相同的光谱解离能 D_e。这些分子势能曲线见图 12.7

$$K_P=\frac{m_{HD}^3}{(m_{H_2}m_{D_2})^{3/2}}\cdot\frac{4I_{HD}^2(1-e^{-h\nu_{H_2}/kT})(1-e^{-h\nu_{D_2}/kT})}{I_{H_2}I_{D_2}(1-e^{-h\nu_{HD}/kT})^2}\times e^{-(2h\nu_{HD}-h\nu_{H_2}-h\nu_{D_2})/2kT}$$

对同位素交换反应的 $\Delta\epsilon_0$ 简单是零点能的差，$\Delta\epsilon_0=2\left(\frac{1}{2}h\nu_{HD}\right)-\frac{1}{2}h\nu_{D_2}-\frac{1}{2}h\nu_{H_2}$。因为所有 R_e 是相同的，I 的比简单地说就是折合质量 μ 的比。因此 $\frac{I_{HD}}{I_{D_2}}=\frac{4}{3}$，$\frac{I_{HD}}{I_{H_2}}=\frac{2}{3}$。在 $T\leqslant700$ K 时，所有振动项 $(1-e^{-h\nu/kT})$ 全接近 1。因为 $\nu=\left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$，而所

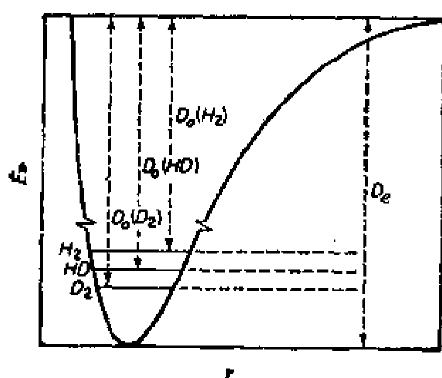


图 12.7 H_2, HD 和 D_2 的势能曲线实际上是相同的，但零点能（以及相应其他能级）不一样

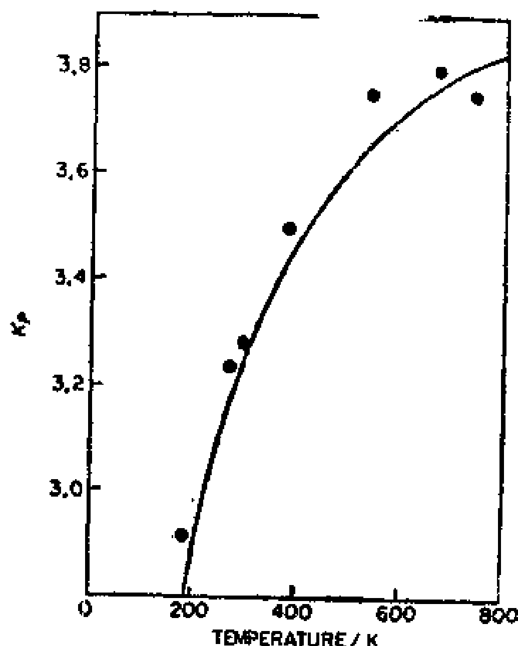


图 12.8 $H_2+D_2=2HD$ 的平衡常数 K_P。曲线为计算值，点为实验值。计算结果要更精确些

有 κ 都相同，所以

$$\nu_{HD}=\left[\left(\frac{1}{2}\right)\Big/\left(\frac{2}{3}\right)\right]^{1/2}\nu_{H2}=\left(\frac{3}{4}\right)^{1/2}\nu_{H2}$$

$$\nu_{D2}=\left[\left(\frac{1}{2}\right)\Big/1\right]^{1/2}\nu_{H_2}=\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\nu_{H2}$$

于是

$$K_P=\left(\frac{9}{8}\right)^{3/2}(4)\left(\frac{8}{9}\right)e^{-3^{1/2}-1-(1/2)^{1/2}\left[\frac{h\nu H_2}{2kT}\right]}$$

$$=4(1.06)e^{-77.7/T}$$

注意这里对称因子 σ 的优势效应，它在 K_p 中绘出因子 4。计算和实验的 K_p 值见图 12.8。

习　题

1. 计算 250 K 时在容积为 20 dm³ 中的 CH_4 的摩尔平动配分函数。
2. 计算氩在 300 K 和 $P=100$ Pa 时的摩尔平动配分函数，说出作了哪些假设，假设的好坏如何？
3. NaCl 中的核间距是 251 pm，计算在 1000 K，1 m³ 容积中 $Na^{35}Cl(g)$ 分子的 (a) 平动和 (b) 转动配分函数。
4. 计算 500 K 和 $P=100$ k Pa 时，$^1H_2$，$^2H_2$，$^1H^2H$，$^3H_2$ 的平动和转动对熵 S_m 的贡献。核间距是 74.0pm。
5. 一个体系只能存在于间隔能量为 E 的两个态中之一，推导这体系 U，S，A 和 C_V 的表式并将它们对 T 作图。
6. H_2 的 $\Theta_r=85.3$ K，用式(12.28)和式(12.26)计算 H_2 在 70 K 时每摩尔的转动能量。为什么这两个结果不同？
7. 从 Si-F 键长为 155 pm，计算 SiF_4 的转动惯量。在 298 K 和 101 kPa 时 SiF_4 的平动和转动熵是多少？
8. C_2 的键能是 531 kJmol⁻¹，$R_e=131.2$ pm，基本振动频率 $\nu_0=4.92\times10^{13}$ Hz，计算 $C_2(g)\to2C(g)$ 的 ΔG°。在一火焰光谱中，$C_2\to2C$ 到 20% 程度，若 C_2 的分压为 50 Pa，火焰的温度是多少？
9. NH_3 的键长是 101 pm，键角是 107.3°，计算 NH_3 的三个主转动惯量，并由此算出在 298 K 时的分子转动配分函数。
10. NH_3 有六个振动自由度，其波数是 $\tilde{\nu}=3336$（2），950（2），3410 和 1625 cm⁻¹，计算 NH_3 的总熵 $S^\circ(298.15\ K)$（见题 9）。
11. 800 K 时 HBr 分子在 $v=3$，$J=5$ 的态的分数是多少？$\Theta v=3700$ K，$\Theta_r=12.1$ K。
12. $K\to K^++e$ 的游离能是 4.33 eV，计算 K 在 1600 K 和 100 Pa 时的解离度（假定电子具一稀薄气体的配分函数）。
13. 计算 $Na_2\to2Na$ 在 800，1000 和 1200 K 时的 K_P。其 $D_0=0.730$ eV，$\tilde{\nu}=159.2$ cm⁻¹，核间距 $R_e=308$ pm，Na_2 的基态是单重态，而 Na 的是二重态。
14. NO 有一二重简并的基态和一高仅 121 cm⁻¹ 的二重简并激发态，计算电子配分函数。在什么温度电子热容 C_V 是一极大值？
15. 计算 1 mol N_2 从200K到1400 K 每 200 K 间隔时的 $(G^\circ-U_0^\circ)/T$，已知 $R_e=108.76$pm，$\nu=2357.55$ cm⁻¹，$M=28.0134$ gmol⁻¹，基态是单重态。
16. 在低温时，Debye 固体热容理论给出 $C_V=3nR\left(\frac{4\pi^4}{5}\right)T^3/\Theta_D^3$。计算 (a)Pb 和 (b)Be 在 30 K 时的 S°（见表 12.6）

17. 铜在 100 K 时的热容是 15.5 $JK^{-1}mol^{-1}$. 与此对应的$\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$值是多少? 用这 Θ_E 计算 Cu 在20K 和 500 K 时的 C_V (用 Einstein 模型).

18. $\Theta_D = 180$ K 的金晶体的零点能是多少?

第13章 化学动力学

营火和爆炸，煮老的鸡蛋和淡色啤酒，治病抗生素和致命毒药以及地球上生命的起源和存在——所有这些都提出关于化学反应速率的问题。在日常生活中，如同在最深奥的有机化学合成中那样，化学动力学原理在起作用。

本章我们要叙述反应速率是怎样测量和定量记录的。第15章，我们要根据分子的结构及其相互间作用深入研究速率的理论解释。化学动力学可分成两部分：均相的和复相的。均相反应完全是在单一相内进行，而复相反应则在两相间的界面上进行。划分动力学学科的另一种方法是基于活化反应分子的能源。这可能是热能——分子无规则运动——这种情况就是我们说的热反应。分子吸收电磁辐射可能引起光化学反应；像来自放射性物质的 α 射线和 β 射线这类高能粒子引起的反应是放射化学的主题。电能会引起电极反应，其速率在电化学动力学中研究。本章我们只考虑热反应，其他种类的反应留在以后几章论述。

13.1 化学变化的速率

反应速率 v_R 定义为

$$v_R \equiv \mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t \tag{13.1}$$

式中 ξ 是反应进度(1.8 节)。反应速率的量纲是(物质的量)/(时间)，在 SI 中，是$\mathrm{mol\,s^{-1}}$。

对于一般反应 $a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\rightarrow c\mathrm{C}+d\mathrm{D}$，化学计量式可写成

$$c\mathrm{C}+d\mathrm{D}-a\mathrm{A}-b\mathrm{B}=0$$

此方程是基于通常惯例：产物为正，反应物为负。反应速率是

$$v_R \equiv \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{D}}{\mathrm{d}t} \tag{13.2}$$

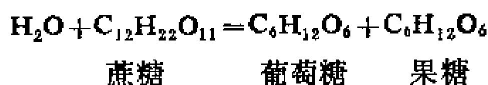
式中 n_A、n_B、n_C 和 n_D 是在任何时刻反应体系中 A、B、C 和 D 的量。

如果体系的体积 V 恒定，反应速率用浓度表示，$c_s=n_s/V$。式(13.2)变成

$$v_R=\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=-\frac{V}{a}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t}=-\frac{V}{b}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t}=\frac{V}{c}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t}=\frac{V}{d}\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{D}}{\mathrm{d}t} \tag{13.3}$$

在这种恒容体系中，单位体积的反应速率，v_R/V，常简称为“反应速率”。

在 1850 年，Ludwig Wilhelmy 发表了第一篇研究化学反应动力学的重要文章。他测定了在各种酸的水溶液中蔗糖的水解：



$$H_2O+C_{12}H_{22}O_{11}=C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$$

蔗糖　　　葡萄糖　　果糖

Wilhelmy 发现蔗糖浓度 c 随时间 t 下降的速率与仍未转化的蔗糖浓度成正比。速率公式为

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=k_1c \tag{13.4}$$

比例常数 k_1 称为反应速率常数。k_1 值取决于所使用的酸，并且随酸的浓度而增加。既然在反应的化学计量式中没有酸，它就起一个催化剂的作用，即它增加反应速率，而本身未被消耗。

Wilhelmy 把方程(13.4)重新整理成 $-(1/c)dc/dt=-d\ln c/dt=k_1$，把它积分，得到 $\ln c=-k_1t+$常数。$t=0$ 时，蔗糖浓度初始值 $c=c_0$，这样，常数$=\ln c_0$，所以

$$\ln c=\ln c_0-k_1t,\ln(c/c_0)=-k_1t$$

$$c=c_0e^{-k_1t} \tag{13.5}$$

实验测出的蔗糖浓度紧紧遵循这一关系式——浓度随时间指数衰减。

13.2 动力学的实验方法

要测定化学反应的速率，我们必须随时了解到作为时间函数的反应物或者产物的浓度。最好的分析方法是基于不需要从反应混合物中逐次取样的测定法.例如，Wilhelmy 所使用的蔗糖溶液旋光度的变化。其他物理方法有（1）吸收光谱；（2）测定介电常数；（3）测定折射率；（4）基于反应引起体积变化的膨胀法；（5）某些气相反应中的压力变化。

流动体系常用来研究快速反应。停-流法已广泛应用于溶液中的反应，特别是酶反应。一个用于气相反应的停-流装置的例子如图13.1所示。该装置设计成可研究在0.1 s 内完成的反应 $2NO_2+O_3=N_2O_5+O_2$。O_2+NO_2 的气流和 O_3+O_2 的气流在装有切向喷嘴的混合室中混合，在0.01 s 内完成混合以后，由磁控钢闸门捕集一部分气体混合物。通过一束透射光强度的变化来跟踪棕色气体 NO_2 的消失。

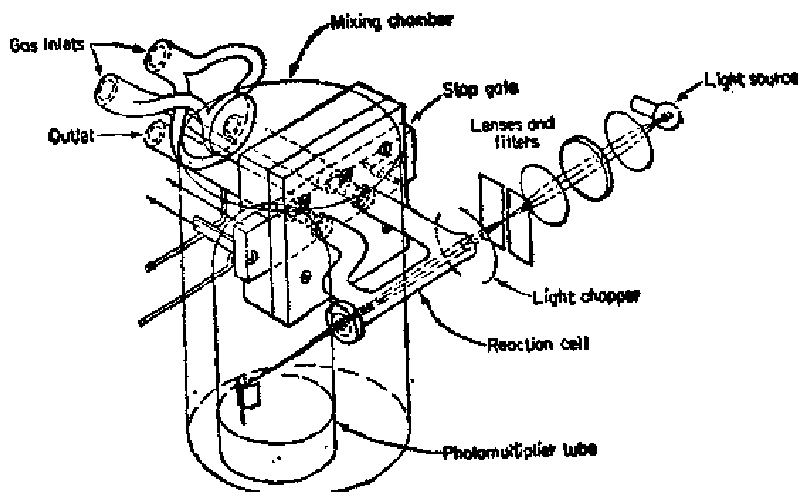


图13.1 测定气体快速反应速率的装置。反应池直径为2 mm.[H. S. Johnston and D. Yost, *J. Chem. Phys.*, 17, 386(1949).]

对于比毫秒级还快得多的反应，有多种弛豫法可用。这将在13.14节讨论。弛豫方法对存在的平衡条件加一突然的扰动以开始进行观察，从而避开初始混合问题。例如，温度突然跳跃是一种扰动。

13.3 反应级数概念

让我们来研究反应速率，它是通过某反应物 A 的浓度 c_A 的减少来测定的。浓度常用方括号表示，即：$[A]=c_A$。在很多情况下，例如蔗糖的水解，发现速率 $-dc_A/dt$ 在反应任何时刻都正比于 A 的浓度。则

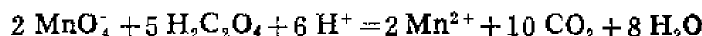
$$-dc_A/dt=k_1c_A \quad 或 \quad -d[A]/dtk=_1[A]$$

这样的方程称为*速率公式*。在这个速率公式中，c_A 的指数是 1。这指数称为*对于物质 A 的反应级数*。在这个例子中，反应对于 A 是*一级*，k_1 是*一级速率常数*。Wilhelmy 研究的蔗糖水解对于蔗糖是一级。一级反应是常见的。另一个例子是气相反应 $2N_2O_5=4NO_2+O_2$。速率公式是 $-d[N_2O_5]/dt=k_1[N_2O_5]$。

反应速率正比于两种不同反应物浓度的乘积是另一种常见的情况。例如，

$$-d[B]/dt=k_2[B][C]$$

在此情况下，我们说反应对于 B 是一级，对于 C 是一级，总级数是二级。1865 年 Harcourt 和 Esson 首先研究这类反应速率。他们用高锰酸钾氧化草酸时：



$$2MnO_4^-+5H_2C_2O_4+6H^+=2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$$

发现 $-d[MnO_4^-]/dt=k_2[MnO_4^-][H_2C_2O_4]$。

二级反应也可遵循下面的速率公式：

$$-d[X]/dt=k_2[X]^2$$

这样的反应对于 X 是二级。二氧化氮的热分解，$2NO_2=2NO+O_2$ 是一个例子。速率公式为

$$-d[NO_2]/dt=k_2[NO_2]^2.$$

一级和二级反应是反应速率公式一般形式，

$$\frac{-d[A]}{dt}=k_r[A]^n[B]^m[C]^l \tag{13.6}$$

的特例。

反应的总级数是此方程中指数的和，$n+m+l$。对于某种物质的级数就是它个别浓度项的指数。指数 $n,m,l,\cdots$ 不必为整数。例如，乙醛分解，$CH_3CHO=CH_4+CO$ 的速率公式是

$$\frac{-d[CH_3CHO]}{dt}=k_r[CH_3CHO]^{3/2}$$

此反应的级数是 $\frac{3}{2}$。反应级数全由速率方程和实验数据符合一致来确定。例如，CH_3CHO 的分解，最佳的实验级数可能就是 1.53，而不严格等于 1.5。

有些速率公式不具有方程(13.6)的形式。(例子参阅 13.16 节)。在这些情况下，反应级数的概念可能不适用。

重要的是要认识到反应的*化学计量方程*的形式和动力学级数之间未必有联系。例如，N_2O_5 的分解和 NO_2 的分解，它们化学计量方程的形式类似，而动力学级数，一个反应是一级，另一个是二级。

速率常数的单位取决于反应的级数。对于一级反应，$-dc/dt=k_1c$；所以 k_1 通常的单

位是$(mol\ dm^{-3}s^{-1})/(mol\ dm^{-3})=s^{-1}$。对于二级来说，$-dc/dt=k_2c^2$；$k_2$的单位是$(mol\ dm^{-3}s^{-1})/(mol\ dm^{-3})^2=mol^{-1}dm^3s^{-1}$，通常写成$M^{-1}S^{-1}$。一般说来，对于$n$级反应，速率常数$k_n$的量纲是（时间）$^{-1}$（浓度）$^{1-n}$。

13.4 对比速率常数

有时以相对于标准态的浓度来表示速率方程可能是方便的。标准态通常采用$c^\circ=1\ mol\ dm^{-3}$，方程(13.6)就变成

$$-d(c_A/c^\circ)/dt=k_r'(c_A/c^\circ)^n(c_B/c^\circ)^m(c_C/c^\circ)^l \tag{13.7}$$

于是，k_r'的量纲是（时间）$^{-1}$[SI 中为s^{-1}]，与反应级数无关。

方程(13.7)定义的速率常数称为*对比速率常数*。它们可与平衡常数相关联。例如，考虑可逆反应$A+B\rightleftharpoons C$。正向速率为$-d(c_A/c^\circ)/dt=k_f'(c_A/c^\circ)(c_B/c^\circ)$。反向速率为$d(c_A/c^\circ)/dt=k_b'(c_C/c^\circ)$。平衡时，$dc_A/dt=0$，于是，$k_f'(c_A/c^\circ)(c_B/c^\circ)=k_b'(c_C/c^\circ)$。

则

$$\frac{(c_C/c^\circ)}{(c_A/c^\circ)(c_B/c^\circ)}=\frac{k_f'}{k_b'}=K_c$$

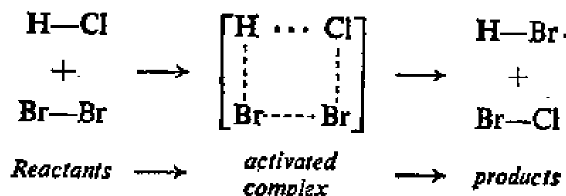
平衡常数K_c无量纲，和它必须要求的一样。

13.5 反应分子数和反应级数

许多化学反应的动力学不是简单的，在初始反应物和最终产物之间它们要经过很多步骤。每个单独的步骤称为*基元反应*。复杂反应由一系列的基元反应构成。

在早期的文献中，术语*单分子*、*双分子*和*三分子*用来表示一级、二级和三级反应。我们现在把*分子数*概念只应用于基元反应。分子数表示基元反应中包含几个反应物分子。例如，反应$NO+O_3=NO_2+O_2$已经被仔细研究过。当一个NO分子以足够动能碰撞O_3时，它能捕获一个O原子，因而完成反应。这个基元反应涉及到两个分子，所以称它为*双分子反应*。

在分子水平上讲，化学反应就是反应物分子的化学键重新排列，从而形成产物分子的化学键。要让原始的键转变成新键，必须改变反应物分子的能态。例如，考虑反应$HCl+Br_2=HBr+BrCl$。一个H—Cl键和一个Br—Br键转变成一个H—Br键和一个Br—Cl键。



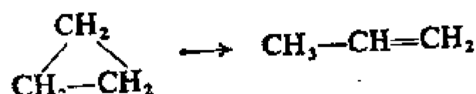
反应物和产物之间的过渡态称为*活化络合物*，

*反应分子数*可定义为用来形成活化络合物的反应物分子数。单词"分子"按其一般意义理解，也包括原子和离子。在$NO+O_3$和$HCl+Br_2$的例子中，络合物由两个分子形成，故反应是双分子反应。显然，反应分子数必定是整数，而且事实上，发现它总是为

1,2,或者偶尔为 3。

实验测定证明了 NO 和 O_3 反应的速率公式是 $-d[NO]/dt=k_2[NO][O_3]$，因而此反应是二级。所有双分子反应都是二级，但是，反过来并不正确；许多二级反应并不是双分子反应。

单分子的化学反应不是异构化反应，就是分解反应。气相环丙烷异构化成丙烯是研究得最细致的单分子反应之一：

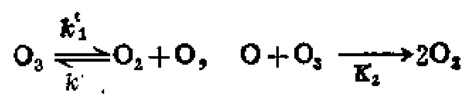


实验测定证明 $-d$[环丙烷]$/dt=k_1$[环丙烷]，故此反应为一级反应。所有单分子反应均是一级，但是，反之不正确；有些一级反应不是单分子的反应。

13.6 反应机理

术语*反应机理*有两种通常使用的含义。其一，*反应机理是指特定的一系列基元反应*。从这些基元反应可得出我们对其进行动力学研究的总包反应。其二，*反应机理*是指对反应物中的化学键（或核和电子）如何重排成活化络合物的一种仔细分析。目前，我们要理解建立的反应机理是指找到可解释观测到的动力学行为的一系列基元反应，每一个基元反应本身又有一个确定的用核运动和电子运动来描述的详细机理。

例如，考虑气体反应 $2O_3\rightarrow3O_2$。我们单看化学计量方程是不能预言反应遵循的动力学公式的。实验证明速率公式是 $-d[O_3]/dt=k_a[O_3]^2[O_2]$。借助于这些信息，我们能够提出一个合理的机理：



假设可逆分解是快速的，得到氧原子的平衡浓度，

$$\frac{[O_2][O]}{[O_3]}=K \quad 即 \quad [O]=\frac{K[O_3]}{[O_2]}$$

式中 $K=k'_1/k'_{-1}$。此外，较慢的第二步给出 O_3 分解的净速率，

$$\frac{-d[O_3]}{dt}=k_2[O][O_3]=\frac{k_2K[O_3]^2}{[O_2]}$$

这样，提出的机理使我们导出观测到的速率公式。这种一致并不能证明该机理是正确的，它只是正确性的必要条件，而不是充分条件。

一旦发现与观测到的动力学一致的机理，就可用各种方法检验它。可单独测定各个反应的速率和有关的平衡常数，以便查看它们所预言的关系式是否确实。例如，在臭氧分解中，$k_a=k_2K$。K 是可以测定或计量的。而 k_2，只要把已知浓度的氧原子引入臭氧中就可测出。

13.7 一级速率方程

研究温度 T 时，恒容 V 体系中的反应 $A\longrightarrow B+C$。令 A 的初始浓度为 a。如果 t 时

后，x 浓度的 A 已经分解了，则剩余 A 的浓度是 $a-x$，B 或 C 已生成 x 浓度，所以 B 或 C 的生成速率为 dx/dt。对于一级反应来说，这个速率与 A 的瞬时浓度成正比，所以

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x) \tag{13.8}$$

分离变量和积分，我们得到

$$-\ln(a-x)=k_1t+C$$

式中 C 是积分常数。$t=0$ 时，初始浓度一般为 $x=0$，由此 $C=-\ln a$，则积分方程变成

$$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t,x=a(1-e^{-k_1t}) \tag{13.9}$$

将 $\ln[a/(a-x)]$ 对 t 作图，如果反应动力学是一级，那末就得到一条通过原点的直线。直线的斜率是一级速率常数 k_1。

[试将式(13.8)积分，其积分限在 t_1 时为 x_1，t_2 时为 x_2。]

这些方程应用于气态 N_2O_5 的一级分解，如表 13.1 和图 13.2 所示。当这个反应进行时，密封体系中的压力增加。根据压力的增加，就可计算出未分解的 N_2O_5 量，于是各时刻 N_2O_5 的分压就可算出。这就是表 13.1 列出的 $P(N_2O_5)$。对于理想气体，$P=cRT$。图 13.2 是 $\ln[a/(a-x)]$ 对 t 的图，这里 $\ln[a/(a-x)]=\ln[P_0/(P_0-P)]$，式中 P_0 是 N_2O_5 的初始压力，P 是表 13.1 列出的分压。这些数据得出一条极好的直线，表示此反应是遵循一级速率公式，就是方程(13.9)。该直线的斜率 $k_1=4.8\times10^{-4}s^{-1}$。

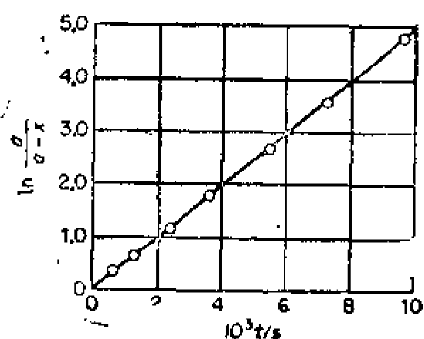


图 13.2 一级反应，五氧化二氮(N_2O_5)的热分解。根据方程(13.9)作图

表 13.1 五氧化二氮的分解($T=318.2$ K)

时间，t (s)	$p_{N_2O_5}$ (kPa)	k_1 (s^{-1})	时间，t (s)	$p_{N_2O_5}$ (kPa)	k_1 (s^{-1})
0	46.4		4200	5.9	0.000478
600	32.9		4800	4.4	0.000475
1200	24.7	0.000481	5400	3.2	0.000501
1800	18.7	0.000462	6000	2.4	0.000451
2400	14.0	0.000478	7200	1.3	0.000515
3000	10.4	0.000493	8400	0.67	0.000590
3600	7.7	0.000484	9600	0.40	0.000467
			∞	0	

另一种检验一级反应的方法是用它的半衰期 τ 检验，τ 就是反应物浓度减小到它初始值的一半所需要的时间。方程(13.9)中，当 $x=a/2$ 时，$t=\tau$，则

$$\tau=\frac{\ln2}{k_1} \tag{13.10}$$

因此，一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关。在一级反应中，反应物浓度从 0.1 mol dm^{-3} 减小到 0.05mol dm^{-3} 所花的时间与浓度从 10 moldm^{-3} 减小到 5mol dm^{-3}的一样。

例 13.1 分解反应，$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$，是一级反应。593 K 时，速率常数 $k_1 = 2.20\times10^{-5}s^{-1}$。试问 SO_2Cl_2 样品在 593 K 加热 1.50 h，分解的百分率为多少？

根据方程(13.9)，$x/a = 1-e^{-k_1t}$，因为 $k_1t = (2.20\times10^{-5}s^{-1})(1.50\times3600s) = 0.118$，$x/a = 0.111$，所以 11.1% 的样品分解。

13.8 二级速率方程

考虑反应 A+B→C+D。令 $t=0$ 时，初始浓度 A 为 a，B 为 b。t 时后，A 浓度为 x 和 B 浓度 x 反应了，产生 C 浓度为 x，D 浓度为 x。如果符合二级速率公式，则

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \tag{13.11}$$

分离变量，我们得到

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2dt$$

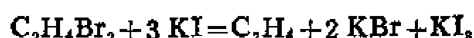
把左式分为部分分式，再积分，得出

$$\frac{\ln(a-x)-\ln(b-x)}{a-b} = k_2t+C$$

式中 C 是积分常数。因为当 $t=0, x=0, C=\ln(a/b)/(a-b)$，所以二级积分速率公式是

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2t \tag{13.12}$$

二级动力学反应的一个例子是溴化乙烯和碘化钾在 99% 甲醇中的反应，



$$C_2H_4Br_2 + 3\,KI = C_2H_4 + 2\,KBr + KI_3$$

(注意在这个例子中，化学计量方程与反应级数无关。)含有反应混合物的若干只密封球形瓶保持恒温。每隔 2min 或 3 min，拉出一只球形瓶，用硫代硫酸盐滴定，分析其中 I_2 的含量 ($=KI_3$)。如果 $C_2H_4Br_2$ 的初始浓度是 a，KI 的初始浓度为 b，二级速率公式就是 $d[I_2]/dt = dx/dt = k_2[C_2H_4Br_2][KI] = k_2(a-x)(b-3x)$。此方程按标准形式方程(13.11)可改写成 $dx/dt = 3k_2(a-x)[b/3-x]$。根据方程(13.12)，上述积分方程是

$$\frac{1}{3a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-3x)} = k_2t$$

[请证明上式。]

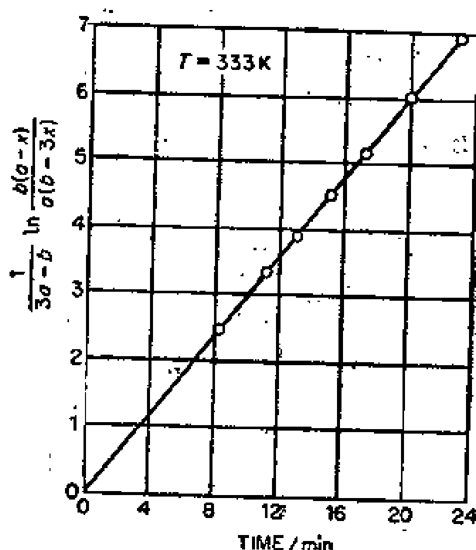


图 13.3 二级反应，$C_2H_4Br_2 + 3\,KI = C_2H_4 + 2\,KBr + KI_3$，在 333 K 的数据。[R. T. *Dillon*, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 952 (1932)]

图 13.3 是该方程的左边对时间作图。极好的一条直线证实了二级速率公式。直线的斜率是速率常数。在 333 K 时，$k_2 = 0.299\ dm^3mol^{-1}\,min^{-1}$。

如果两个反应物的初始浓度都相等，$a=b$，就产生一般的二级方程（13.11）的特例。在任何情况下可以有目的地安排出这一条件，而每当二级反应中只含有一个反应物时，这一条件总是必定成立。气态碘化氢的分解，$2HI = H_2 + I_2$，遵循速率公式 $-d[HI]/dt = k_2[HI]^2$，就是一例。

在这个例子中，积分方程(13.12)不能用，因为当 $a=b$ 时，方程化为 $k_2t=0/0$，这是个不定方程。最好回到微分方程，这时它变成 $dx/dt=k_2(a-x)^2$，然后积分得到 $1/(a-x)=k_2t+C$。当 $t=0, x=0$，于是 $C=a^{-1}$。所以积分速率公式是

$$\frac{x}{a(a-x)}=k_2t \tag{13.13}$$

只要令 $x=a/2$，根据方程(13.13)就得到单一反应物的二级分解半衰期 $\tau=t$，结果

$$\tau=1/k_2a \tag{13.14}$$

半衰期与初始浓度成反比，而一级反应的半衰期与初始浓度无关。[如果一级反应 A→B 和二级反应 2 A→C 有相同的半衰期，那末当 $A=[A]_0/4$ 时，它们是否会有同样的"四分之一的衰期"？]

例 13.2 气相反应 $2HI = H_2 + I_2$ 是二级反应。在 700 K 时，速率常数 $k_2 = 1.20\times10^{-3} dm^3mol^{-1}s^{-1}$。700 K 时，样品 HI 的压力保持 100 kPa，那末分解 40.0% 的初始物 HI 需要多少时间？

根据方程（13.13），$t = x/k_2a(a-x)$；$t = 0.4a/k_2a(0.6)a = 4/6\,k_2a$。我们必须从给出的压力计算 a，单位为 $moldm^{-3}$。由于气体与理想状态偏离不大，因此根据 $PV=nRT$，$c=a=n/V=P/RT=(100\times10^3 Pa)/(8.314 JK^{-1}mol^{-1})(10^3dm^3m^{-3})(700 K)=0.0172 moldm^{-3}$，则

$$t=4/6(1.20\times10^{-3})(0.0172)=32.3\times10^3 s=8.97 h$$

13.9 反应级数的测定

在一级或二级的简单反应中，要确定反应级数和估算速率常数是容易的。可以用能给出直线图形的图解法，不过，定量计算速率常数最好用简单的最小二乘方程序在计算机上进行。

在比较复杂的反应中，其他方法可以提供动力学的测定。对于一个足够慢的反应，在体系中有大的化学变化以前，能够以一定的精度测定其初始反应速率 dx/dt。于是可以假定所有的反应物浓度实际上还恒定在初始值。如果 A+B+C→产物，初始浓度是 a、b 和 c，那末速率一般地可写成

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^{n_1}(b-x)^{n_2}(c-x)^{n_3}$$

当 x 很小时，初始速率是 $dx/dt=ka^{n_1}b^{n_2}c^{n_3}$。我们保持 b 和 c 不变时，而变化初始浓度 a，测定初始速率的变化。用这个方法，n_1 的值确定了。同样，a 和 c 保持不变，变化 b，就得到 n_2 值；而 a 和 b 不变，c 为变量，得到 n_3。研究酶催化的生化反应通常采用这种初始速率法。

如果一种反应物大大超量，那末它的浓度在反应测定过程中实际上可算恒定的。对于

溶液中的反应，这种情况经常出现，这时，一种反应物就是溶剂。例如，在乙酸乙酯水解中，$CH_3COOC_2H_5+H_2O=CH_3COOH+C_2H_5OH$，乙酯的浓度通常比溶剂水的浓度低得多。反应遵循的速率公式对于酯是一级而水的有效恒定浓度在速率公式中不出现：

$-d[CH_3COOC_2H_5]/dt=k_2[CH_3COOC_2H_5][H_2O]=k_1[CH_3COOC_2H_5]$ 这样的反应称为准一级反应。Wilhelmy 研究的蔗糖水解就是这种类型的准一级反应。

13.10 对峙反应

许多反应中，平衡位置远在产物一边，以至实际应用上可以说反应进行完全。已经描述过的 N_2O_5 的分解和碘化物离子的氧化就是这种例子。然而，在其他反应中，例如乙酸乙酯的水解，当平衡达到时，反应物浓度还保持可观量。该情况下，随着产物浓度增加，逆向反应的速率变得明显，测出的反应净速率由此减小，因而要导出符合实验数据的速率公式，我们必须考虑两个对峙的反应。

对于对峙的一级反应，$A \rightleftharpoons B$，设正向一级速率常数是 k_1，逆向速率常数为 k_{-1}。初始，$t=0$ 时，A 的浓度是 a，B 的浓度是 b。t 时后，如果 A 中 x 浓度已经转化为 B，那末 A 的浓度是 $a-x$，B 的浓度是 $b+x$。因此微分速率方程是

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_{-1}(b+x)$$

或

$$\frac{dx}{dt}=(k_1+k_{-1})(r-x)$$

式中 $r=(k_1a-k_{-1}b)/(k_1+k_{-1})$。积分得出

$$-\ln(r-x)=(k_1+k_{-1})t+C$$

当 $t=0, x=0$，结果 $C=-\ln r$。所以

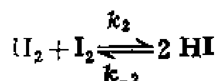
$$\ln\frac{r}{r-x}=(k_1+k_{-1})t \tag{13.15}$$

根据 Guldberg 和 Waage 原理，平衡常数 $K=k_1/k_{-1}$。这样，平衡测定可与速率数据结合起来以分离方程(13.15)中的正向和逆向速率常数。

例 13.3 在可逆的旋光异构化反应 D-$CH_3CHBrCH_2CH_3 \rightleftharpoons$ L-$CH_3CHBrCH_2CH_3$ 中，正、逆向反应均为一级反应，400 K 时，其半衰期都为 10.0 h。如果 400 K 时，以 1.000mol 的 D-溴化物开始反应，试问 10.0 h 后还有多少留下？

根据方程(13.10)，$k_1=\ln2/\tau=0.0693\text{h}^{-1}$。由方程（13.15），$\ln[r/(r-x)]=1.386$。现在 $r=0.500$ mol，那末 $x=0.375$ mol，所以有 0.625 mol 的 D—溴化物留下来。

对峙二级反应首先由 Max Bodenstein 在他对氢和碘的经典研究中作了探讨。



$$H_2+I_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 2\,HI$$

在 523 K 和 773 K 之间，可以方便地研究正向反应，但在更高的温度下，平衡过分地在反应物这边而使研究困难。即使在列举的温度范围内，我们也必须考虑逆向反应以得到满意的速率常数。速率常数在表 13.2 中列出，数值 $K=k_2/k_{-2}$。

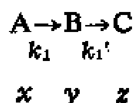
表 13.2 反应 $H_2+I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ 的速率常数

T(K)	$dm^3mol^{-1}s^{-1}$		$K=k_2/k_{-2}$
	k_2	k_{-2}	
300	2.04×10^{-19}	2.24×10^{-22}	912
400	6.61×10^{-12}	2.46×10^{-14}	371
500	2.14×10^{-7}	1.66×10^{-9}	129
600	2.14×10^{-4}	2.75×10^{-6}	77.8
700	3.02×10^{-2}	5.50×10^{-4}	54.9

13.11 连串反应

一个反应的产物成为下一步反应的反应物，这种情况常常发生，也可能有一系列的连串步骤。这种动力学在聚合和解聚过程中特别重要。这些反应体系的微分方程的解析解只有在最简单的情况下才有可能得到。然而，借助现代计算机，任何连串反应系统都可对有关的参数和时间进行数值积分。

能精确处理的简单连串反应系统是只涉及到不可逆的一级步骤。已经解出 n 个步骤的一般情况，不过要讨论的例子只有两个步骤。这可写成



联立微分方程式是

$$-\frac{dx}{dt}=k_1x,\quad -\frac{dy}{dt}=-k_1x+k'_1y,\quad \frac{dz}{dt}=k'_1y$$

第一个方程可直接积分，得到 $-\ln x=k_1t+C$。当 $t=0$ 时，令 $x=a$，即 A 的初始浓度，于是 $C=\ln a, x=ae^{-k_1t}$。A 的浓度随时间指数衰减，如同在任何一级反应中的那样。

求出的 x 值代入第二个方程得出

$$\frac{dy}{dt}=-k'_1y+k_1ae^{-k_1t}$$

这是一阶线性微分方程，其解*

$$y=e^{-k'_1t}\left[\frac{k_1ae^{(k'_1-k_1)t}}{k'_1-k_1}+C\right]$$

当 $t=0, y=0$ 时，$C=-k_1a/(k'_1-k_1)$。

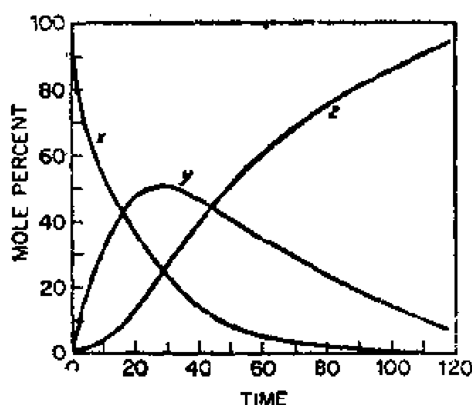
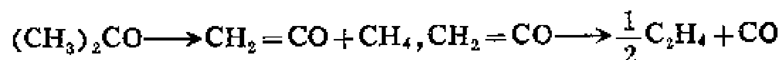


图 13.4 一级连串反应 $x\to y\to z$ 的浓度随时间变化

我们现在有 x 和 y 的表达式。在反应过程中，因为每当 A 消失，B 就出现；而每当 B 消失，C 就出现，所以分子的总数没有变化，这样，$x+y+z=a$。计算出的 z 为

* W. A. Granville, P. F. Smith, and W. R. Longley, *Elements of Calculus* (Boston: Ginn and Company, 1957), p. 380



$$z=a\left(1-\frac{k'_1e^{-k_1t}}{k'_1-k_1}+\frac{k_1e^{-k'_1t}}{k'_1-k_1}\right) \tag{13.16}$$

在图 13.4 中，$k_1=2k'_1$ 情况下，浓度 x，y 和 z 画成时间的函数。中间物浓度 y 上升到极大值，然后渐近地降到零，而最后产物逐渐上升到 a 值。

在丙酮热分解（热解）中，发现这样一种反应串，

$$(CH_3)_2CO\longrightarrow CH_2=CO+CH_4,CH_2=CO\longrightarrow\frac{1}{2}C_2H_4+CO$$

中间物，乙烯酮 $CH_2=CO$ 的浓度上升到极大值，然后在反应过程中衰减。

13.12 平行反应

有时某物质反应的方式不止一种，那末在分析动力学数据时必须考虑可能的平行反应。考虑一对平行的一级反应，



$$A\xrightarrow{k_1}B,A\xrightarrow{k_2}C$$

就这种平行反应来说，最快的速率决定总反应的主要途径，如果 $k_1\gg k_2$，A 的分解主要得到 B。例如，伯醇可以脱水成烯烃，或者脱氢成醛，



$$C_2H_5OH\xrightarrow{k_1}C_2H_4+H_2O,\quad C_2H_5OH\xrightarrow{k_2}CH_3CHO+H_2$$

适当选择催化剂和温度，可使一反应的速率比另一个速率快得多。在这种情况下，反应产物的混合物组成取决于平行反应的相对速率，而与它们的平衡常数无关。

13.13 化学弛豫

大约在 1950 年 Maufred Eigen 开始把弛豫方法应用于研究溶液中的快速化学反应。基本概念是：使一个已处在平衡的反应体系受到某个与平衡常数 k 值有关的物理量的突然变化，然后体系必定向新的化学平衡位置变化。这种变化，称为弛豫，其速率可以跟踪。在弛豫研究中，已经应用的常用参数是温度、压力和电场。温度(T)-跳跃法的装置示意图如图 13.5 所示。样品体积一般约为 1 cm^3，电容通过反应混合物放电，产生 T- 跳跃，在 1 μs 内，输入约 50 kJ（功率为 5×10^7 W）。

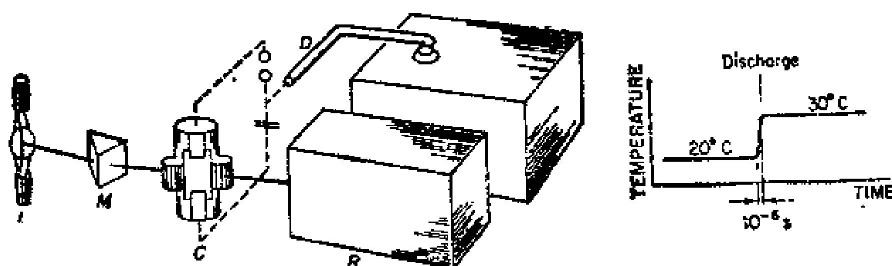


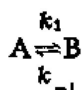
图 13.5 T-跳跃法的装置。开始，突然偏离平衡，随后弛豫到新的平衡位置。L，光源；M，单色仪；C，反应室；D，火花隙；R，检测器和记录仪。[Manfred Eigen，Max Plank Institut，Göttingen]

假设偏离平衡足够小，恢复平衡的速率（弛豫速率）总是遵循一级动力学，与正向反应和逆向反应的动力学无关。这样，如果 Δx_0 是开始($t=0$)，某个量 x 的偏离值（x 表示混合物的组成），Δx 是开始扰动后，任意时刻 t 的 x 偏离值，则

$$d(\Delta x)/dt=\frac{-\Delta x}{\tau},\quad \Delta x=\Delta x_0 e^{-t/\tau} \tag{13.17}$$

式中 τ 是反应体系的化学弛豫时间。对于有关的大多数反应，体系的 τ 与速率常数的关系都已经研究过了*.这里仅举两个例子。

考虑一个可逆的一级反应，



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

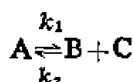
令 a 是任意时刻 A+B 的浓度，x 是 B 的浓度，那末，$dx/dt=k_1(a-x)-k_{-1}x$。如果 x_e 是平衡浓度，那末 $\Delta x=x-x_e$ 或 $x=\Delta x+x_e$.因为 $d(\Delta x)/dt=dx/dt$，所以我们得到

$$\frac{d(\Delta x)}{dt}=k_1(a-\Delta x-x_e)-k_{-1}(\Delta x+x_e) \tag{13.18}$$

然而，平衡时，$dx/dt=0=k_1(a-x_e)-k_{-1}x_e$.我们用这个方程去消掉方程(13.18)中的 x_e，于是方程(13.18)成为 $d(\Delta x)/dt=-(k_1+k_{-1})\Delta x$,所以，对照方程(13.17)，就可得到

$$\tau=(k_1+k_{-1})^{-1} \tag{13.19}$$

稍微复杂一些的例子是正向为一级，逆向为二级的反应，



$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B+C$$

弱酸在大量多余的溶剂中电离就是这种类型。例如，$CH_3COOH+H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^-+H_3O^+$。令 $CH_3COOH+CH_3COO^-$ 的浓度为 a，H_3O^+ 的浓度为 x（等于 CH_3COO^- 的浓度）。因为水的恒定浓度包含在 k_1 中，所以我们有：$dx/dt=k_1(a-x)-k_2x^2$.由于 $\Delta x=x-x_e$，则

$$\frac{d(\Delta x)}{dt}=k_1(a-x_e-\Delta x)-k_2(x_e+\Delta x)^2 \tag{13.20}$$

平衡时，

$$\frac{dx}{dt}=0=k_1(a-x_e)-k_2x_e^2 \tag{13.21}$$

式中偏离平衡值 Δx 很小，方程(13.20)中的 $(\Delta x)^2$ 项与 Δx 项相比较可以忽略。我们用方程(13.21)去消掉方程(13.20)中的 a，结果得到，

$$\frac{d(\Delta x)}{dt}=-(k_1+2k_2x_e)\Delta x$$

于是，根据方程(13.17)，我们得到

$$\tau=(k_1+2k_2x_e)^{-1} \tag{13.22}$$

如果把方程(13.22)与 $K=k_1/k_2$ 相联立，我们可以由 τ 和平衡常数 K 得到电离反应的正向和逆向速率常数。

例 13.4 T-跳跃法研究反应 $H_2O=H^++OH^-$。25°C 时，弛豫时间 $\tau=40\mu s$，$K_w=[H^+][OH^-]=$

---

* G. H. Czerlinski, Chemical Relaxation (New York: Marcel Dekker, Inc., 1966).

$10^{-14}(\text{mol dm}^{-3})^2$，计算此反应的 k_1 和 k_2。

$K=[H^+][OH^-]/[H_2O]=10^{-14}[\text{moldm}^{-3}]^2/55.5\text{moldm}^{-3}=1.8\times10^{-16}\text{moldm}^{-3}$。根据方程(13.22)，$\tau=40\times10^{-6}\text{s}=(1.8\times10^{-16}k_2+2k_2\times10^{-7})^{-1}$，所以 $k_2=1.3\times10^{11}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$，$k_1=Kk_2=2.3\times10^{-5}\text{s}^{-1}$。

采用各种弛豫方法已经得到许多有意义的结果，在表 13.3 中列举其中几个例子。实验细节可在原始论文中找到。借助目前的技术，能测出弛豫时间大约在 1 到 10^{-12}s 之间，最短的时间接近于分子振动和转动的周期。

表 13.3 在水溶液中一些快速反应的实验速率常数[a]

反　应	T(K)	方法	参考文献	$k_2(\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
$H^++HS^-\rightarrow H_2S$	298	电场	(1)	7.5×10^{10}
$H^++N(CH_3)_3\rightarrow N(CH_3)_3H^+$	298	核磁共振	(2)	2.5×10^{10}
$H^++(NH_3)_5CoOH^{2+}\rightarrow H_2O+(NH_3)_5Co^{3+}$	285	T 跳跃	(3)	1.4×10^{9}
$H^++AlOH^{2+}\rightarrow H_2O+Al^{3+}$	298	电场	(4)	3.8×10^{9}
$H^++OH^-\rightarrow H_2O$	298	T 跳跃	(5)	1.5×10^{11}

a 参考文献如下：(1)M. Eigen and K. Kustin, *J. Am Chem, Soc.*, 82, 5952 (1960); (2)E. Grunwald et al., *J. Chem. Phys.*, 33, 556 (1960); (3)M. Eigen and W. Kruse, *Z. Naturforsch.*, 18б, 857(1963); (4)L. P. Holmes, D. L. Cole, and E. M. Eyring, *J. Phys Chem*, 72, 301 (1968); (5) M. Eigem, *Discussions Faraday Soc.*, 17, 194(1954).

13.14 流动体系中的反应

至今讨论的所有的速率方程都应用于静态体系，该体系中的反应混合物封闭在恒容，恒温的容器内。可是，工业上的大多数反应是在流动体系中进行*，该体系的反应物在反应器的进口处连续进入，同时产物混合物在出口处连续排出。我们要描述流动体系的两种实例：(1) 没有搅拌的反应器；(2) 始终激烈搅拌使混合完全的反应器†。

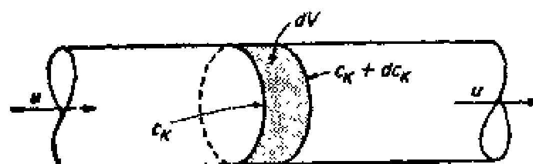


图 13.6 流动反应器中的体积元

图 13.6 示出反应混合物以体积流速 u（如以 m^3s^{-1}）通过的管式反应器。让我们考虑从这个管子切出来的体积元 dV，并集中注意某组分 k，它以浓度 c_K 进入此体积元，以

* K. G. Denbigh, *Chemical Reactor Theory* (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1965).

† W. C. Herndon, *J. Chem. Educ.*, 41, 425(1964).

c_K+dc_K 浓度离去。如果没有纵向混合，那末在 dV 内，k 量随时间的净变化，(dn_K/dt)，就等于两项之和，一项由 dV 内的化学反应引起，而另一项等于进入 dV 的 k 超过离去 k 的量。因此，

$$\frac{dn_K}{dt}=r_K dV-u dc_K \tag{13.23}$$

单位体积的化学反应速率记为 r_K。r_K 的表示式由反应速率公式决定：对于 k 是一级的反应，$r_K=-k_1c_K$；对于 k 为二级的反应，$r_K=-k_2c_K^2$；以此类推。

流动体系中的反应延续了一定时间后，达到稳态。这时，任何体积元中各组分的摩尔数不再随时间而变化，进体积元的净流量恰好与其内部的反应平衡。这样 $dn_K/dt=0$，方程(13.23)变成

$$r_K\,dV-u\,dc_K=0 \tag{13.24}$$

r_K 作为 c_K 的函数引入后，此方程就可积分。例如，设 $r_K=-k_1c_K$，则 $-k_1(dV/u)=dc_K/c_K$。在反应器进出口之间积分。

$$\frac{-k_1}{u}\int_0^{V_0} dV=\int_{c_{K_1}}^{c_{K_2}}\frac{dc_K}{c_K}$$

$$-k_1\frac{V_0}{u}=\ln\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} \tag{13.25}$$

V_0 是反应器的总体积，c_{K_2} 和 c_{K_1} 分别为出口和进口处 k 的浓度。

如果用时间 t 代替 V_0/u，方程 (13.25) 就简化成静态体系中一级反应的积分速率公式。量 V_0/u 称为反应的接触时间；接触时间是一个分子通过反应器所需要的平均时间，因此，知道接触时间和反应器进出口处任何反应物的浓度，我们用方程 (13.25) 就可计算速率常数 k_1。同样，对其他反应级数，只要用 V_0/u 代替静态体系方程中的 t，就可得到适用流动反应器的正确方程。许多反应进行得太快，在静态体系中研究不方便，而在流动体系中倒容易观察，这是因为可采用快流速和小体积来减小接触时间。

不言而喻，方程 (13.24) 的推导是假定反应结果，体积没有变化 ($\Delta V=0$)。如果 $\Delta V\neq0$，恒压下的流速就不是常数。在液体流动体系中，由 ΔV 引起的效应一般可忽略，但是对气体体系，当 $\Delta V\neq0$ 时，速率方程的形式要大加修正。

例 13.5 反应 $NO+Cl_2=NOCl+Cl$ 是二级反应，在 1200 K 时，$k_2=8.0\times10^5\,dm^3\,mol^{-1}s^{-1}$。在 1200 K，101 kPa 压力时，等摩尔量的 $NO+Cl_2$ 气流，以惰性气体为载气，通过半径为 1.0 cm、长 30.0 cm 的管式炉，速率为 0.010 m^3s^{-1}。如果在炉子进口处 Cl_2 占气流 1.0%，那么在出口处的气流中氯的百分率为多少呢？

接触时间为

$$\frac{V_0}{u}=\frac{\pi(0.010)^2(0.300)m^3}{0.010m^3s^{-1}}=0.94\times10^{-2}\,s$$

根据 $PV=nRT$，反应物初始浓度 a 为

$$a=n/V=P/RT=\frac{(10^{-2})(101)10^3Pa}{8.314JK^{-1}mol^{-1}\times1200K}$$

$$=0.10mol\,m^{-3}=1.0\times10^{-4}mol\,dm^{-3}$$

由方程(13.13)，得到

$$\frac{x}{1.0\times10^{-4}(1.0\times10^{-4}-x)}=(8.0\times10^{5})(0.94\times10^{-2})=7.5\times10^{3}\text{dm}^{3}\text{mol}^{-1}$$

$$x=0.43\times10^{-4}\text{mol dm}^{-3}$$

所以在出口处氯的百分率为 0.43%。

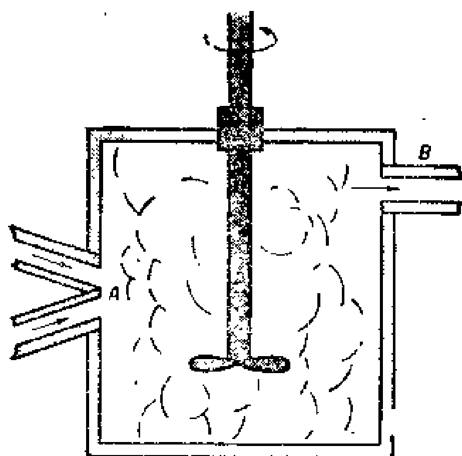


图 13.7 搅拌-流动反应器. 反应物在 A 进入，只有稳态组成的反应混合物在 B 取出

搅拌-流动反应器的一个实例如图 13.7 所示。反应物在 A 进入容器，高速（大约 3000 rpm）搅拌使混合在 1 s 左右生效。在 B 处，产物混合物的流出量恰好与投料量平衡，达到稳态后，只要反应物组成及其进料的速率不变，反应器内混合物的组成就保持不变。类似方程(13.24)的方程仍能应用，不过在这种情况下，dV 变成反应器的总体积 V_0，dc_K 变成 $c_{K_2}-c_{K_1}$，这里 c_{K_1} 和 c_{K_2} 是反应物 k 的初始和最终浓度。

这样，

$$r_K=\frac{u}{r_0}(c_{K_2}-c_{K_1})=\frac{dc_K}{dt} \qquad (13.26)$$

借助这种方法，就不需要去积分速率方程，每一轮稳态测定可得到速率曲线上的一个点，因此要测定反应级数需要不同的投料速率和初始浓度的许多轮测定。

搅拌-流动反应器的一个重要应用是研究过渡中间体，在静态体系中它的浓度可很快地达到极大值，然后降到零（如图 13.4 所示）。例如，当 Fe^{3+} 加到 $Na_2S_2O_3$ 时，紫色出现，它在 1 或 2 min 内就退色。但在搅拌-流动反应器内，可以调节条件使颜色保持着。紫色中间体，看来是 $FeS_2O_3^+$，用吸收光谱测定法可从容地加以研究。

生命细胞和连续搅拌-流动反应器的基本点是类似的，同样的理论分析常常可以应用于这两者的化学动力学。就细胞来说，没有明显的内部搅拌器，不过，从一个部位到其他任何部位的距离通常很短，以致靠扩散的混合足以维持"良好搅拌"的条件。对于直径为 10^{-3}cm 的细胞来说，小分子扩散穿过细胞的平均时间大约为 10^{-1}s。细胞没有像反应器那样的固定进口和出口，但整个细胞壁却起着这些作用。

13.15 稳态和耗散过程

在静态(或间歇)反应器中，反应物和产物浓度随时间变化直到达到平衡条件为止。在恒温 T、恒压 P 下，此平衡表示：对于反应物变为产物的转化率，Gibbs 自由能 G 达极小值。在静止体系中，组分变化在时间坐标上，而在流动体系中，组分变化移到空间坐标，例如，沿着管式流动反应器的轴线。如果这一种流动体系的投料速率不变，那么组分作为适当的空间坐标的函数一般就达到稳态值。这种稳态转化不是发生在 G 的极小值上，而是在其他某个由体系流速和速率常数决定的数值上。就热力学意义上说，这些流动体系是敞开体系（第52页），因此，它们不随时间变化的状态不是平衡态，而是稳态。

化学动力学体系有时会发生值得注意的现象，即局部有序起因于混沌的现象。体系靠化学反应提供的能量耗散来维持本身高序的稳态。在这方面，反应器类似于生命体系——局部有序区域的维持是靠其环境的自由能源给养的。

例如，在 Ce^{3+} 和 BrO_3^- 离子组成的氧化溶液中，丙二酸发生反应时，耗散体系中的有序结构会出现。反应的溶液首先显示暂时的振荡，周期性地从红色转到蓝色。红色表示 Ce^{3+} 过剩，蓝色表示 Ce^{4+} 过剩。这些振荡不会在溶液各个部分同时出现；而是在一点开始振荡，再朝各个方向、以不同的速率传播。在不定数的振荡以后，浓度不均匀的小区域出现了。交替红蓝色的显色层依次从这个区域出发，直到它们填满管子为止。这些结构的演化如图 13.8 所示。只有当体系在远离平衡的反应时才出现这些耗散结构。当体系接近平衡时，有色层就消失，溶液又变成均相了。

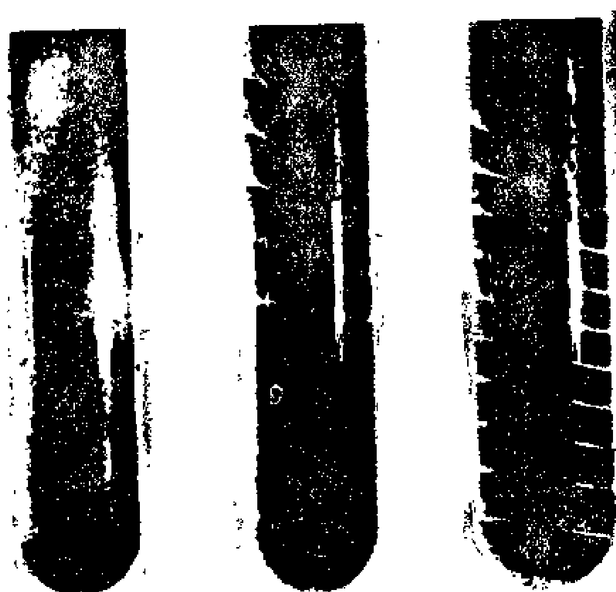


图 13.8 在初始、远离化学平衡的均相反应混合物中，空间有序结构的演化。明条纹是含过剩 Ce^{4+} 的蓝色区，暗条纹是含过剩 Ce^{3+} 的红色区。[Marcelle Herschkowitz, *C. R. Acad. Sci (Paris)* 270, 1049(1970)]

13.16 链反应：溴化氢的形成

Bodenstein 完成研究碘化氢反应后，就转到 $H_2+Br_2=2\ HBr$ 上，指望可能找到另一个二级动力学的例子。但结果*却惊人地不同，他发现反应速率符合相当复杂的表示式。

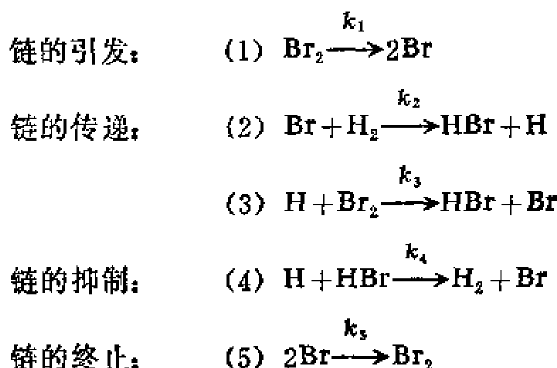
$$\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{k_a[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_b+[HBr]/[Br_2]}$$

式中 k_a 和 k_b 是常数。值得注意的是[HBr]在速率表示式的分母里，所以速率受产物 HBr 的抑制。

对这奇怪的速率公式，13 年没有解释过，后来这个问题由 Christiansen, Herzfeld 和

* M. Bodenstein and S. C. Lind, *Z. Phys. Chem.*, 57, 168(1906).

Polanyi 几乎是同时、独立地解决了。他们提出链反应，步骤如下：



链的引发：　(1) $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$

链的传递：　(2) $Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$

　　　　　　(3) $H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$

链的抑制：　(4) $H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$

链的终止：　(5) $2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$

反应由热分解 $Br_2 \longrightarrow 2Br$ 产生的溴原子引发。链的传递步骤(2)和(3)形成两个 HBr 分子以及又产生溴原子，准备另一个循环过程用。这样，几个溴原子是以引起大范围的反应。引入步骤(4)以解释所观测到的 HBr 起的抑制作用；因为这种抑制与 $[HBr]/[Br_2]$ 比率成正比，显然，HBr 和 Br_2 竞争的结果，消去的必定是 H 原子，而不是 Br 原子。

存在的 Br 和 H 原子的浓度总是低于稳定物种 H_2、Br_2 和 HBr 的浓度。除了反应刚开始和将近结束以外，我们可假定原子处在稳态浓度，即原子生成的速率等于其消失的速率。这个假定引出下列方程：

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$$

解这两个联立方程，求原子的稳态浓度，得到

$$[Br] = \left[\frac{k_1}{k_5}[Br_2]\right]^{1/2}, \qquad [H] = k_2\frac{(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

产物，HBr 的生成速率是

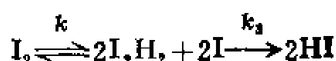
$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$$

引进[H]和[Br]的表示式并且重新整理，我们得到

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2\frac{k_3k_2k_4^{-1}k_1^{1/2}k_5^{-1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3k_4^{-1} + [HBr][Br_2]^{-1}}$$

这与实验表式完全一致，而上述的常数 k_a 和 k_b 看作是链中基元反应常数的组合。

多年来，认为反应 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$ 和其逆反应 $2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2$ 纯粹是双分子反应过程，但是在较高温度下，部分反应却具有链的机理。在 1967 年，Sullivan* 证明部分非链的 $H_2 + I_2$ 反应也会发生，碘原子作为中间体。



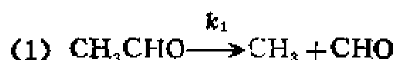
$$I_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} 2I, \quad H_2 + 2I \xrightarrow{k_3} 2HI$$

[证明这种机理给出 $d[HI]/dt = 2k_3K[H_2][I_2]$。]

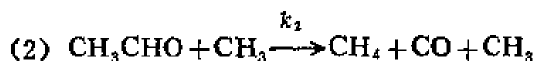
* J. H. Sullivian, J. *Chem. Phys.*, 46, 73(1967).

13.17 自由基链反应

在1934年，Frank Rice和Karl Herzfeld*证明了对许多有机化合物的热分解（热解）可设计自由基链式机理。乙醛分解 $CH_3CHO=CH_4+CO$ 的机理是一个典型的例子：



(1) $CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3+CHO$



(2) $CH_3CHO+CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4+CO+CH_3$



(3) $2CH_3 \xrightarrow{k_3} C_2H_6$

一步初级分裂，给出一个甲基，这会导致许多 CH_3CHO 分子的分解，因为链传递者，CH_3，在步骤(2)中又产生了。稳态处理 CH_3 浓度，得到

$$\frac{d[CH_3]}{dt}=0=k_1[CH_3CHO]-2k_3[CH_3]^2$$

所以 $[CH_3]=[k_1/2k_3]^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$。于是以生成甲烷表示的反应速率为

$$\frac{d[CH_4]}{dt}=k_2[CH_3][CH_3CHO]=k_2\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$$

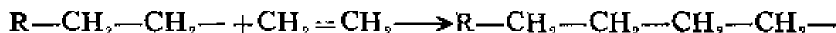
有时，检验自由基机理可以通过研究同位素取代物种的混合物来进行。例如，假定我们加热 CH_3CHO 和 CD_3CDO 的混合物。如果遵循分子内部的机理，$CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CO$，$CD_3CDO \longrightarrow CD_4+CO$，那末在产物中我们应该得到 CH_4 和 CD_4 的混合物，如果遵循链式机理，那末根据步骤 $CH_3+CD_3CDO \longrightarrow CH_3D+CO+CD_3$ 和 $CD_3+CH_3CHO \longrightarrow CD_3H+CO+CH_3$，我们还应得到 CH_3D 和 CD_3H。实际上，发现了同位素混合的甲烷，所以表明是自由基机理。

许多工业用聚合体，如聚乙烯和聚苯乙烯，都是由自由基作为中间体的链反应产生的。聚合机理总是包括三个基本步骤：(1) 链的引发，(2) 链的传递和 (3) 链的终止。原始的自由基通常由引发剂 I 产生，I 是相当不稳定的化合物，受热分解，得到自由基 R：$I \longrightarrow R+M$，然后 R 加到不饱和单体的双键上，产生一个较大的自由基。例如，加到 C_2H_4 上，



$$R+CH_2=CH_2 \longrightarrow R—CH_2—CH_2—$$

这个新的自由基本身又能加到新的单体分子上，



$$R—CH_2—CH_2—+CH_2=CH_2 \longrightarrow R—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$$

链的传递继续下去，建立起一长条直链聚合体，直到终止发生为止，终止通常是两个自由基链传递者起反应。[（当两个 $R·CH·CH_2$—自由基反应时，形成什么产物？）]

13.18 支链反应——爆炸反应

H_2 和 O_2 生成 H_2O 显示出许多爆炸特有的高压和低压界限，如图13.9所示。如果2:1 H_2 和 O_2 的混合物压力保持在图上低限线下面，那末热反应缓慢地进行着。温度在

* J. *Am Chem. Soc.*, 284(1934).

750 K 时，低压界限在 240 Pa，不过低压界限与反应器的大小以及器壁的材料有关。如果压力增大，高于 240 Pa，混合物就爆炸。当压力还进一步上升，在 750 K 时有一界限，其值为 3.3k Pa，高于这界限就不再爆炸，而又是相当慢的反应。这第二个爆炸界限与温度非常有关，但是不随容器大小而变化。

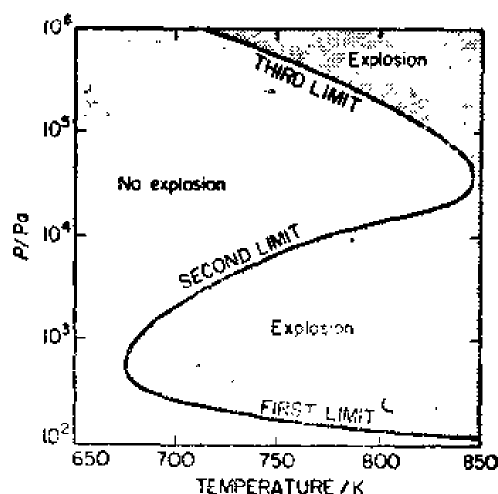


图 13.9 在直径为 7.5 cm、涂上 KCl 的烧瓶中，化学计量比的 H_2 和 O_2 混合物的 P-T 爆炸界限

如果放热反应在一限定的空间中进行，放出的热量往往就不能散失，因而温度上升，以致反应速率增大，热产生的速率相应也上升。反应速率实际上毫无止境地增加下去，结果就是所谓的热爆炸。图 13.9 中的第三个爆炸界限就是这样产生的。

如果支链——会发生，即一个活性链传递者在反应某个步骤中能生成一个以上的反应传递者，那末带有活性原子和自由基中间体的链反应就会导致爆炸。例如，在 H_2+O_2 的反应中，$H_2+O \longrightarrow OH+H$ 就是这样一种步骤。活性链传递者扩散到反应器壁，就在器壁上销毁，这产生化学爆炸的低压界限，而高压界限是由链传递者在气相中毁灭引起的。（链的支化引起的非化学爆炸的例子是：核裂变原子弹中，一个 ^{235}U 核俘获一个中子，发生裂变，同时释放几个中子。）

13.19 反应速率与温度的关系

温度对化学反应速率的影响在实践和理论上都很重要。当一个实际反应进行时，选择适当的温度能决定该过程的成败。这里我们要研究速率与温度的关系，而在第 15 章要研究能解释这种与温度依存关系的反应速率理论。

Van't Hoff 关于平衡常数 K_c（用浓度表示）的温度系数方程为

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (13.27)$$

式中 ΔU 是产物的内能减去反应物的内能。Guldberg 和 Waage 的质量作用定律指明 $K_c=k_f'/k_b'$，式中 k_f'，k_b' 分别是正、逆反应的对比速率常数（见 13.4 节）。根据这些概念，Svante Arrhenius 在 1889 年提出：速率常数 k_r 的合理方程为

$$\frac{d\ln k_r}{dT}=\frac{E_{a_1}}{RT^2} \qquad (13.28)$$

参量 E_a 称为反应的活化能。

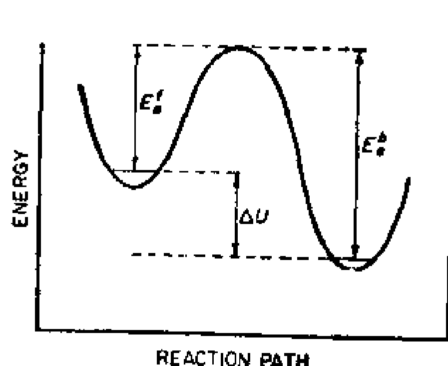


图 13.10 说明活化能 E_a 概念的反应剖面图。反应的 ΔU 为正、反方向 E_a 的差值

在图 13.10 中可以看到基元反应的 E_a 和 ΔU 之间的关系。我们看到 ΔU 是正向反应的活化能 E_a^f 与反向反应的活化能 E_a^b 的差值：

$$\Delta U = E_a^f - E_a^b \tag{13.29}$$

图 13.10 中的图形有时称为"反应剖面"，应该把它当作图解的手段，而不要当作是有精确数学关系的图形。然而，我们在后面（第 15 章）要看到反应坐标的概念能更加确切地予以定义。

如果 E_a 与温度无关，方程(13.28)积分，得出

$$\ln k_r = \frac{-E_a}{RT} - \ln A \tag{13.30}$$

式中 $\ln A$ 是积分常数。在上下限之间积分，得到

$$\ln[k_r(T_2)/k_r(T_1)] = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{13.31}$$

方程(13.30)等效于

$$k_r = A\exp(-E_a/RT) \tag{13.32}$$

这里 A 称为频率因子或指前因子。方程(13.32)是著名的 Arrhenius 速率常数方程。关于速率常数与温度的关系，Arrhenius 方程虽然并不确切，但是，如果温度范围不太大，它通常就是一种很好的近似。

方程(13.30)预言：速率常数的对数 $\ln k_r$ 对绝对温度的倒数 T^{-1} 作图，应该是一条直线。直线的斜率为 $-E_a/R$，直线延伸到 $T^{-1}=0$ 的截距为 $\ln A$。请注意 k_r 和 A 的单位必须相同。

异丙烯基烯丙醚热重排的实验数据复制在图 13.11 (a) 中，各条直线斜率给出不同温

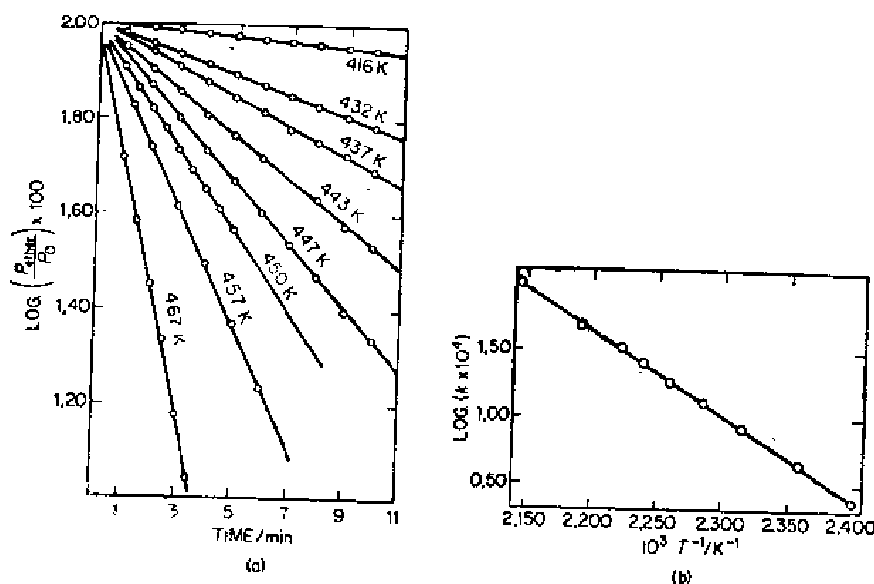
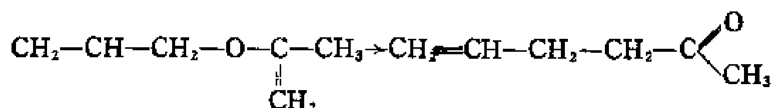


图 13.11 (a)在一定温度范围内，关于异丙烯基烯丙醚重排成烯丙基丙酮的动力学实验



(b)速率常数以 $\log k$ 对 T^{-1} 作图，直线服从 Arrhenius 方程(13.30)。
〔经同意录自 L. Stein and G. W. Murphy, *J. Am. Chem Soc.*, 74, 1041.在 1952 年美国化学学会取得版权。〕

度时该反应的一级速率常数 k_1。在图 13.11 (b) 中，把这些 k_1 以 $\ln k_1$ 对 T^{-1} 作图，符合 Arrhenius 方程。在这个例子中，最佳直线的斜率是 -1.475×10^4 K，所以活化能 $E_a=(8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})(14750\ \mathrm{K})=122600\ \mathrm{Jmol^{-1}}$。截距 $\ln A=27.0$，所以 $A=5.4\times10^{11}\ \mathrm{s^{-1}}$。因此，对这个反应来说，Arrhenius 方程(13.32)为 $k_1=5.4\times10^{11}e^{-14750/T}$。在图 13.11(b) 中，数据点落在直线上。这个事实意味着 E_a 是常数，与温度无关。然而，在某些反应中可以发现弯曲的 Arrhenius 图线。

根据 Arrhenius 观点，方程(13.32)表明分子必须达到某个临界能 E_a 后，才能发生反应，$e^{-E_a/RT}$ 是 Boltzmann 因子，它表示达到临界能分子的分数。这种解释基本上还是正确的，不过，比较详细的理论要在第 15 章讨论。我们也将看到在气相双分子反应中，指前因子 A 与分子间的碰撞频率有关，在单分子反应中它与分子振动频率有关。由于这些原因，A 称为频率因子。

13.20 反应速率与温度关系的实例

例 13.6 在室温下，许多速率容易测定的反应，温度上升 10 K，速率大约增加到两倍。试问与这一种效应相对应的 E_a 值为多少？

因为温度从 293 K 上升到 303 K，速率加倍，根据方程(13.31)：

$$\ln 2=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{293}-\frac{1}{303}\right)$$

$$E_a=\frac{8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}\ln 2(303\ \mathrm{K})(293\ \mathrm{K})}{10\ \mathrm{K}}=51200\ \mathrm{Jmol^{-1}}\approx 50\ \mathrm{KJmol^{-1}}$$

即使我们不知道反应速率公式，用 Arrhenius 方程来计算温度对反应速率的影响也是可能的。假设在两个不同温度 T_1 和 T_2 时，达到一定反应进度所需的时间用 τ_1 和 τ_2 表示，那末，

$$\tau_1/\tau_2=e^{-E_a/RT_2}/e^{-E_a/RT_1} \tag{13.33}$$

此结果基于这样的假设：在两个温度时，反应动力学遵循同样的函数形式，只是速率常数不同。

[请导出方程(13.33)。]

例 13.7 环丁烷分解成乙烯，完成三分之一，在 717 K 时需要 20 min，而在 705K 时需要 40 min，试问反应的活化能为多少？在 750 K 时，反应完成三分之一需要多少时间？

根据方程(13.33)，

$$\ln(\tau_1/\tau_2)=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln 2=\frac{E_a}{8.314\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}}\left(\frac{1}{705\mathrm{K}}-\frac{1}{717\mathrm{K}}\right);E_a=240\ \mathrm{kJmol^{-1}}$$

在 717 K 和 750 K 时，

$$\tau_2/\tau_3=e^{-E_a/RT_3}/e^{-E_a/RT_2}$$
$$=e^{-38.97}/e^{-40.76}=5.99$$
$$\tau_3=20\mathrm{min}/5.99=3.3\mathrm{min}$$

习　　题

1. 某一级反应和某二级反应具有同样的半衰期 τ 和反应物初始浓度 [A]，当 $t=3\tau$ 时，反应物浓度各为多少？

2. 通过测定 OH^- 浓度来观察反应 $C_2H_5NO_2+OH^-=C_2H_4NO_2^-+H_2O$。初始时，$[OH^-]=[C_2H_5NO_2]=5.00\times10^{-3}$ mol dm^{-3}，5 分钟后，$[OH^-]=2.60\times10^{-3}$ mol dm^{-3}；10 分钟后，$[OH^-]$ 为 1.70×10^{-3} mol dm^{-3}；15 分钟后，为 1.30×10^{-3} mol dm^{-3}。用作图法求反应级数和速率常数。

3. 二甲醚分解 $(CH_3)_2O=CH_4+H_2+CO$，500℃时，其速率常数 $k_1=40.0\times10^{-4}s^{-1}$，500℃时，把 1.40g $(CH_3)_2O$ 引入 1000cm^3 球形空容器。计算初始压力以及 10min 后的压力？

4. 居里（Ci）是放射性强度单位，它等于 3.700×10^{10} 次衰变/s。^{60}Co 半衰期为 5.26 a。试问在一个 10^5Ci 能源中，^{60}Co 的质量为多少？

5. 如果所有反应物的初始浓度均为 a，反应速率为 n 级，证明半衰期 $\tau=(2^{n-1}-1)/a^{n-1}(n-1)k_n$，式中 k_n 是速率常数。

6. 研究反应 $2NO+2H_2\rightarrow N_2+2H_2O$ 的速率。
初始时，NO 和 H_2 的压力相等。在不同的初始压力下，半衰期如下：

初始压力 P_0(kPa)	50.0	47.2	38.4	32.4	26.9
半衰期 $\tau_{\frac{1}{2}}$(min)	95	81	140	176	224

计算反应的总级数。（参看习题 5。）设计一个会得出这个级数的机理。

7. 在 594 K 时，反应顺式→反式遵循方程(13.15)。

时间(s)	0	630	1206	1806	∞
% 反 应	0	42.8	62.5	74.9	93.2

计算 k_1，k_{-1} 和 $K=k_1/k_{-1}$。

8. 当浓度用 mol dm^{-3} 表示时，咪唑离解常数为 1.10×10^{-7}。突然 T-跳跃后，弛豫时间是 6.50 μs。已知 [咪唑] $=8.65\times10^{-5}$mol dm^{-3}，计算离解和结合的速率常数。

9. 环丁酮热分解有两条路径可选择：(a) 分解为 $C_2H_4+H_2C=CO$；(b) 分解为环丙烷 $+CO$。在 656K 时，初始 $[C_4H_6O]=6.50\times10^{-5}$mol dm^{-3} 的一次实验中，测得下列数据：

时间(min)	0.50	1.00	3.00	6.00
$10^5[C_2H_4]$moldm^{-3}	0.31	0.68	1.53	2.63
$10^7[C_3H_6]$moldm^{-3}	0.21	0.47	1.24	2.20

计算这两个平行一级反应的 k_{1a} 和 k_{1b}，12 min 后，C_4H_6O 的浓度为多少？

10. 二甲醚分解有两个连续的一级步骤：(a) $CH_3OCH_3\rightarrow CH_4+HCHO$；(b) $HCHO\rightarrow H_2+CO$。在 770K 时，$k_{1a}=8.5\times10^{-3}s^{-1}$，$k_{1b}=4.5\times10^{-2}s^{-1}$。在 CH_3OCH_3 的初始浓度为 1.0×10^{-4}moldm^{-3} 的一次实验中，试问体系中 HCHO 的最大浓度为多少？达到最大浓度的时间为多少？

11. 环丙烷异构化成丙烯是一级反应，$k_1 = 1.50 \times 10^{15} \exp(-32500/T) s^{-1}$.环丙烷以 $1.0 dm^3 s^{-1}$ 的流速通过500°C的热管子（直径为40cm），在出口气体中要有10%的丙烯，管子必须多长?

12. 用T-跳跃法研究20°C时的反应 $NH_4OH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NH_4^+ + OH^-$.初始$[NH_4OH] = 1.5 \times 10^{-4} moldm^{-3}$，$[NH_4^+] = [OH^-] = 0.51 \times 10^{-4} moldm^{-3}$. 弛豫时间 $\tau = 3.7 \times 10^{-7} s$. NH_4OH的离解常数$K_c = 1.8 \times 10^{-5}$. 计算k_1和k_{-1}.

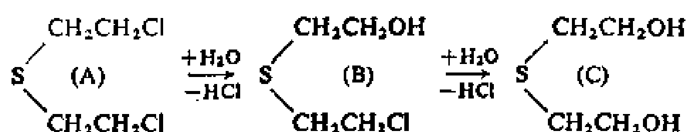
13. 某反应完成25%，在300 K需时18.0 min，而在350 K时. 则需时2.50 min，估算反应的活化能E_a.

14. 对于N_2O_5的分解，得出下列数据：

T(K)	298	308	318	328	338
$10^5 k_1 (s^{-1})$	1.72	6.65	24.95	75	240

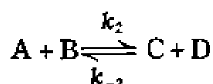
试计算 $k_1 = Ae^{-E_a/RT}$ 式中的 A 和 E_a.

15. 芥子气在水中水解是二步反应.



在25°C时，一级速率常数分别为$1.96 \times 10^{-3} s^{-1}$和$2.77 \times 10^{-3} s^{-1}$. 如果$S(CH_2CH_2Cl)_2$的初始浓度是$0.010 mol\ dm^{-3}$.画出A,B和C的浓度随时间变化的图形.

16. 对于对峙二级反应，



$$A + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C + D$$

如果$[A]_0 = [B]_0 = a$,试证明

$$x/a = [1 + (k_{-2}/k_2)^{1/2} \coth(at\sqrt{k_{-2}k_2})]^{-1}$$

式中$[C] = [D] = x$.

17. 对于反应$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$,700 K时，$k_2 = 30.2 cm^3 mol^{-1} s^{-1}$, $k_{-2} = 0.550 cm^3 mol^{-1} s^{-1}$. 等摩尔$H_2$和$I_2$的混合物在700 K和$10^2$kPa下加热10min. 计算[HI]的终态浓度.

18. $C_6H_5N_2^+ + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + H^+$

动力学数据如下：

T(K)	288.16	292.99	297.80	303.07	308.13	313.20	317.99	322.98	328.20
$k_1 \times 10^5 (s^{-1})$	0.930	2.01	4.35	9.92	20.7	42.8	81.8	158	301

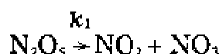
用最小二乘法将这些数据拟合Arrhenius方程 $\ln k_1 = \ln A - E/RT$，并给出A和E值的标准偏差.

19. $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} = 2Hg^{2+} + Tl^+$,速率公式为

$$-d[Tl^{3+}]/dt = \frac{k[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]}{[Hg^{2+}]}$$

试设计一个能得出这种公式的机理。当物质是速控步反应之前的可逆步骤的产物时，速率公式就含有与该物浓度成反比的关系。

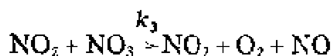
20. 对于一级反应 $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ 提出一机理[R. A. Ogg, *J. Chem. Phys.*, 18, 572(1950)]



$$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$$



$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} N_2O_5$$



$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_3} NO_2 + O_2 + NO$$



$$NO + N_2O_5 \xrightarrow{k_4} 3NO_2$$

找出[NO]和[NO_3]的稳态表达式并且证明总一级速率常数为 $k_a = 2k_1k_3/(k_2+k_3)$ 。

21. 反应 $2NO + O_2 \to 2NO_2$ 在 370 K 时的三级速率常数 $k_3 = 12.9 \times 10^{-39}(cm^3/molecule)^2 s^{-1}$.如果初始压力，NO 为 40 kPa;$O_2$ 为 20 kPa,试问在 370 K 时，经过 10 min，反应体系中的压力为多少？在 470 K 时,$k_3 = 9.04 \times 10^{-39}$.对于这种异常的温度效应，你要提出哪一种解释？

22. 25°C 时，在一500 cm^3 搅拌流动反应器中观测 $CH_3COOC_2H_5$ 由 OH^- 水解的动力学。乙酸乙酯[E]（0.0200 mol dm^{-3}）和 KOH(0.0050 mol dm^{-3}）的溶液以 1000 cm^3/h 的流速流入。OH^-的出口浓度为 0.0011moldm^{-3}.反应遵循速率公式 $-d[E]/dt = k_2[E][OH^-]$.试问在此实验中 k_2 为多少？

23. 在 313.3 K 时测定氯甲烷在水溶液中的水解反应,
$CH_3Cl + H_2O = CH_3OH + H^+ + Cl^-$.得出下列数据:

$10^{-3}t$(min)	0	6.80	12.62	19.75	24.10	31.30	37.06	41.34	47.10	54.21	∞
[Cl^-](mmoldm^{-3})	0	4.22	7.02	10.40	12.44	15.46	18.00	19.44	21.64	23.40	47.92

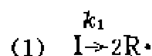
(1) 计算一级速率常数 k_1,(2) 用最小二乘法使数据拟合理论方程，求它的标准偏差.

24. ${}^{239}_{92}U$ 蜕变成 ${}^{239}_{93}Np$,${}^{239}_{93}Np$ 又蜕变成 ${}^{239}_{94}Pu$。半衰期分别为 23.5 min 和 2.35 d。试以原始纯 ${}^{239}_{92}U$ 的样品中三种核的相对量对时间作图。

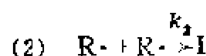
25. 研究过氧化苯酰(I)引发异戊二烯(M)的聚合。
实验证明聚合速率可用下式表示

$$k[M][I]^{1/2}\left(\frac{k^*[M]}{1+k^*[M]}\right)^{1/2}$$

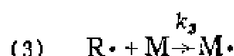
式中 k 和 k^* 是常数。Matheson 假设下列反应机理:



(1) $I \xrightarrow{k_1} 2R\cdot$



(2) $R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_2} I$



(3) $R\cdot + M \xrightarrow{k_3} M\cdot$



⋮ ⋮ ⋮



(4) $M_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_4} M_{n+1}^{\bullet}$



(5) $M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_5}$ 无活性的产物

步骤 (2) 表示二"笼"自由基之间的反应，而不是普通自由基的复合过程。由于一笼自由基的存在意味着另一笼的存在，Matheson 就把速率写成一级反应:

$$\frac{-d[R\cdot]}{dt}=2k_t[R\cdot]$$

证明 Matheson 的机理预示观测到的动力学．用这模型识别 k 和 k'．如果 $k_2 \gg k_3$，那末聚合速率对于单体是几级？

26．60℃时，研究过氧化苯酰引发醋酸乙烯酯在苯中的溶液聚合．单体和引发剂的初始浓度分别是 0.50 $moldm^{-3}$ 和 $5.0\times10^{-3}mol\ dm^{-3}$．引发剂分解速率常数 $k_i=2.0\times10^{-6}s^{-1}$。对醋酸乙烯酯来说，$k_P=2640\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$，$k_t=1.17\times10^8dm^3mol^{-1}s^{-1}$，这里 k_P 是传递速率常数，k_t 是终止速率常数．终止主要是靠歧化反应。

计算：

(a) 自由基的稳态浓度；

(b) 开始每秒加到各个生长自由基的单体元的平均数；

(c) 自由基在聚合初期的平均寿命；

(d) 平均聚合度，

$$\langle x\rangle=\frac{\text{传递速率}}{\text{终止速率}}$$

假定所有的原始自由基都会引发聚合。

第14章 催 化 剂

1835年Berzelius创造了新词催化剂，他写道："催化剂是一种物质，单凭它的存在能引起在其他情况下不能发生的化学反应。"然而，催化剂这个概念可追溯到化学工艺的早期历史。炼金术士的点金石就是一种神话催化剂，它会治病以及把贱金属变成金子。

在实验室和化学工业中，几乎所有的反应在实际环境下要达到合理的反应速率都要使用催化剂。在相当低的温度下，生命细胞进行代谢过程就依赖成千上万的蛋白质催化剂，酶。酶催化反应中，酶的作用是特效的，但是化学家还仅仅是刚开始了解怎样设计这样高效的催化剂。

14.1 催化剂影响速率而不影响平衡

催化剂好比插入自动售货机的硬币，此售货机不但产生有价值的产品，而且还归还硬币。在化学反应中，催化剂在机理的某一步进入而在另一步离去。催化作用的要点不是介入而是引发。

Wilhelm Ostwald 定义催化剂为一种"改变化学反应的速率而本身并不出现在最终产物中的物质。"他强调催化剂改变化学反应速率的同时并不影响平衡位置这样一个事实。Ostwald 根据热力学第一定律证明了这个论述。研究反应过程中体积发生变化的气相反应，例如$N_2+3H_2=2NH_3$。平衡气体混合物封闭在装有活塞的气缸里。气缸内，催化剂保存在一只小的容器里，容器有一滑盖以便催化剂可以时而暴露在反应的气体之中，时而与它们分离。如果反应混合物的平衡位置因受催化剂的作用而变化，那末气缸里的压力就会改变，因而活塞会移动。当把催化剂一盖住时，压力就会恢复到原先的水平，而活塞又回到原始的位置。由于催化剂的暴露和遮盖交替进行，活塞就会往返移动，体系就充当永动机，经过一个循环过程它连续不断地作功，这与第一定律相违背，因此催化剂不能改变平衡位置。

既然催化剂改变反应速率而不改变平衡点，它就必定以同样倍数加速正向和逆向反应。因此，加速酯水解的催化剂也必定加速醇的酯化；镍和铂这类脱氢催化剂也是优良的加氢催化剂；像胃蛋白酶和木瓜蛋白酶那样催化肽键分裂的酶也必定催化由反应产物形成肽键。

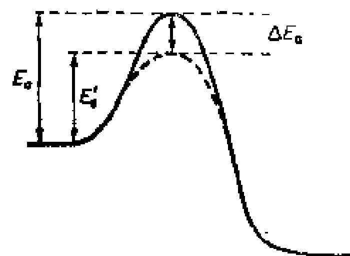


图14.1 催化剂能提供一条新的反应途径。在此途径中，正向、反向两反应的活化能都降低同样数量

催化剂通常提供另外一条活化能E_a比非催化反应低的反应途径。[①]这种作用的示意图如图14.1。新的反应途径降低正向、逆向反应的活化能同样数量ΔE_a。虽然一般催化作用是降低E_a，但是催化剂也可以改变速率常数表示式$k_2=Ae^{-E_a/RT}$中的指前因子A。

催化作用可分为三类。在均相催化中，整个反应在单一相中进行。在复相催化中，催化反应发生在两相间的界面上。固体催化剂的复相催化也称接触催化。在相转移催化中，催化剂通过一种反应物转移到第二种反应物的相中起作用。

14.2 气体反应中的均相催化

催化剂工作步骤为：它先和反应物反应生成一个中间络合物，然后该络合物或者和第二种反应物反应得到产物，或者直接分解成产物。用抽象的形式表示，这些机理如下：



(1) A+C→(AC)→产物+C



(2) A+C→(AC)，(AC)+B→产物+C

这里C表示催化剂。这些基本机理的各种更复杂的形式也是存在的。

第一种类型机理的例子是HBr催化叔丁醇气相脱水，



$$(CH_3)_3C—OH \rightarrow (CH_3)_2C=CH_2+H_2O$$

没有催化剂时，太约700 K以下，醇分解的速率相当小，一加少量HBr，在500 K就迅速分解。非催化反应为一级，$-d[t\text{-BuOH}]/dt=k_1[t\text{-BuOH}]$，速率常数$k_1=4.8\times10^{14}\exp(-32700/T)s^{-1}$。在有HBr的情况下，速率方程变成$-d[t\text{-BuOH}]/dt=k_2[t\text{-BuOH}][HBr]$，$k_2=9.2\times10^{12}\exp(-15200/T)s^{-1}dm^3mol^{-1}$。注意此速率正比于催化剂的浓度[HBr]，在这个例子中，催化剂明显地降低了分解的活化能。这种催化作用的一种可能机理是基于中间形成t-BuBr作为速控步，$t\text{-BuOH}+HBr\xrightarrow{k_2}t\text{-BuBr}+H_2O$。随后$t$-BuBr迅速分解，释放催化剂HBr以供另一个反应循环用。$t\text{-BuBr}\rightarrow(CH_3)_2C=CH_2+HBr$。

对环境重要的一个反应是氯原子催化臭氧的气相分解。反应进行如下：$Cl+O_3\rightarrow ClO+O_2$，$ClO+O\rightarrow Cl+O_2$。由紫外线光化分解$O_3$或$O_2$形成了氧原子。同温层(10到50 km)中臭氧的浓度只有百万分之几，但是它对吸收太阳的紫外辐射起着重要的作用。含氯氟烃$CFCl_3$和CF_2Cl_2已用作气溶胶喷雾器中的喷射剂；它们是稳定的化合物，可扩散到同温层，在那里它们要光化离解而产生Cl原子。广泛使用这些喷雾器最后可能会引起同温层的臭氧经氯催化分解而减少，从而间接导致由未过滤的紫外射线引起的皮肤癌患者大大增加。故在某些国家已经禁用氯化物喷射剂，作为预防措施。

14.3 酸碱催化

在液态溶液中，大多数均相催化的实例已经研究过了。酸碱催化控制了许多溶液中反应的速率。在这领域里最早期研究是Kirchhoff在1812年关于淀粉在稀酸作用下转化成葡萄糖，以及1818年Thenard对过氧化氢在碱溶液中分解的研究。在1850年Wilhelmy的经典研究，解决了蔗糖由酸为催化剂的转化速率。

在19世纪后半期广泛研究了酸和碱催化酯的水解。在这些反应中，酸的催化活性成了被采纳的酸强度测定方法之一。

表14.1给出Ostwald有关蔗糖转化和乙酸甲酯水解的一些结果。如果我们把酸写为HA，这些反应就是



$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O+HA\rightarrow C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6+HA$$



$$CH_3COOCH_3+H_2O+HA \rightarrow CH_3COOH+CH_3OH+HA$$

表 14.1　酸的催化常数

酸	相对导电率	k_2'(酯)	k_2'(糖)
HCl	100	100	100
HBr	101	98	111
HNO_3	99.6	92	100
H_2SO_4	65.1	73.9	73.2
CCl_3COOH	62.3	68.2	75.4
$CHCl_2COOH$	25.3	23.0	27.1
HCOOH	1.67	1.36	1.53
CH_3COOH	0.424	0.345	0.400

对后一个反应，速率可写成

$$dx/dt=K'[CH_3COOCH_3][H_2O][HA]$$

因为水是大量过剩地存在，它的浓度实际上是不变的。所以速率简化为 $dx/dt=k_2'[HA][CH_3COOCH_3]$,现在 k_2' 称为催化常数。表 14.1 中的数值都是相对于用 HCl 催化的 k_2' 为 100 来说的。Ostwald 和 Arrhenius 证明了酸的催化常数是正比于酸的摩尔电导。他们得出的结论是阴离子的本性不重要，而氢离子 H^+ 是唯一的活性催化剂。

然而，在其他反应中，还必须考虑 OH^- 离子的效应，以及非催化反应的速率。结果，所观测到的速率常数方程含有三项。$k_2=k_0+k_{H^+}[H^+]+k_{OH^-}[OH^-]$。在水溶液中，$K_w=[H^+][OH^-]$，这样 k_2 变成

$$k_2=k_0+k_{H^+}+[H^+]+\frac{k_{OH^-}K_w}{[H^+]} \tag{14.1}$$

因为 K_w 大约为 $10^{-14}(mol/dm^3)^2$,在 $0.1moldm^{-3}$ 酸中，$[OH^-]$大约为 $10^{-13}moldm^{-3}$，在 $0.1\ moldm^{-3}$ 碱中，$[OH^-]$约为 $10^{-1}moldm^{-3}$,所以从稀酸到稀碱，$[OH^-]$ 和 $[H^+]$的变化有 10^{12} 倍。为此，除了 H^+ 和 OH^-的催化常数相差 10^{10} 那样多的异常情况以外，在稀酸中 OH^-的催化可忽略；在稀碱中，H^+催化可忽略。这样，通过在酸、碱溶液中的测定，一般有可能分别估算 k_{H^+}和 k_{OH^-}。

例 14.1　OH^-离子催化二丙酮醇的分解。



$$(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot COCH_3+OH^-=2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3+OH^-$$

速率常数 $k_2=1.31\times10^{11}\exp(-9070/T)dm^3mol^{-1}s^{-1}$。试问在 30°C,pH10 的溶液中，二丙酮醇分解一半需要多少小时？在 20°C,pH11,结果又是如何？

在 30°C,$k_2=1.31\times10^{11}\exp(-29.9)=1.35\times10^{-2}dm^3mol^{-1}s^{-1}$

在 20°C,$k_2=1.31\times10^{11}\exp(-31.0)=4.51\times10^{-3}dm^3mol^{-1}s^{-1}$

在 30°C,以及 pH10,$k_2(OH^-)=k_2(10^{-4})=1.35\times10^{-6}s^{-1}=k_1$

在 20°C,pH11 时，$k_2(OH^-)=k_2(10^{-3})=4.51\times10^{-6}s^{-1}=k_1$

(我们已经取 $K_w=[OH^-][H^+]=10^{-14}$,并忽略了它随温度的变化。)于是，

在 30°C,pH10 时,$\tau=\ln2/k_1=0.513\times10^6s=143h$

在 20°C, pH11 时,$\tau=0.154\times10^6s=42.7\ h$

H_3O^+或 OH^-，特效催化的机理涉及到形成离子化中间体，然后由它得到产物。酯在水溶液中的水解只被 H_3O^+和 OH^-催化；其他酸或碱均无效。

14.4 广义酸碱催化

Brϕnsted 和 Lowry 将酸定义为能给出 H^+离子的任何分子，将碱定义为能接受 H^+离子的任何分子。这样，其他的酸和碱也同 H_3O^+和 OH^-一样，可以是有效的催化剂。

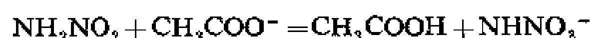
酸催化的实质是把酸的质子转移到底物（正在被催化的反应物质），碱催化涉及到碱接受来自底物的质子。这样，按照 Brϕnsted-Lowry 的命名，底物在酸催化中作为碱，在碱催化中充当酸。

例如，硝酰胺的水解，对碱催化很敏感而酸催化就不行。机理是

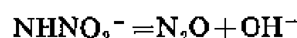


$$NH_2NO_2+OH^-=H_2O+NHNO_2^-,\ NHNO_2^-=N_2O+OH^-$$

不仅是 OH^-离子，而且其他的碱也能作为催化剂，如醋酸根离子，



$$NH_2NO_2+CH_3COO^-=CH_3COOH+NHNO_2^-$$



$$NHNO_2^-=N_2O+OH^-$$



$$OH^-+CH_3COOH=H_2O+CH_3COO^-$$

对于不同的碱 B，反应速率总是 $v_R=k_B(B)(NH_2NO_2)$。

Brϕnsted 发现催化常数 k_B 和碱的离解常数 K_b 有如下的关系，

$$k_B=BK_b^\beta \quad 或 \quad \log k_B=\log B+\beta\log K_b \tag{14.2}$$

这里的 B 和 β，对指定电荷类型的碱来说，是常数。因此，碱越强，催化常数愈高。图 14.2 示出硝酰胺水解的数据，这与 Brϕnsted关系式(14.2)吻合得很好。

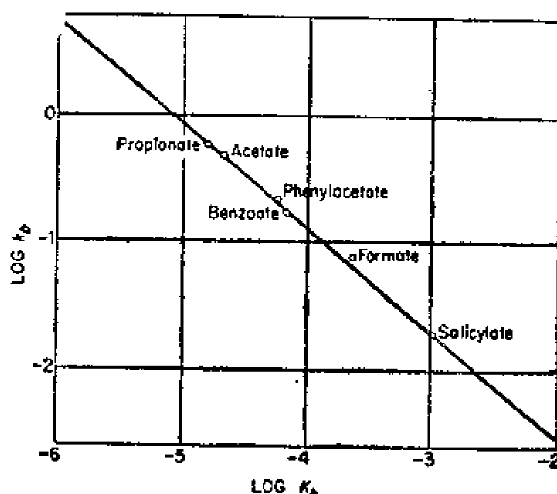


图 14.2 广义碱催化硝酰胺的分解遵循 Brϕnsted 关系式(14.2)

硝酰胺水解显示广义碱的催化作用。其他一些反应提供广义酸催化的例子，其关系类似方程(14.2)，$k_A=BK_a^\alpha$，式中 K_a 是酸的离解常数。某些反应，用广义酸和广义碱催化都行。

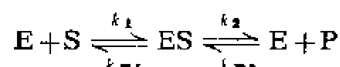
既然像水这样的溶剂既能作为酸也能作为碱，那它本身往往就是一种催化剂。从前认为方程(14.1)中 k_0 表示的非催化反应，在大多数情况下，是溶剂充当酸或碱的催化反应。

14.5 酶催化

酶是生命细胞产生的特效催化剂．据估计，典型的哺乳动物细胞含有 10^4 种不同的酶．在 1897 年，H.Büchner 第一个证实了完整的细胞对许多生理化学反应不是必需的．这些反应可以在玻璃试管内无细胞的滤液中进行．众所周知的酶是蛋白质，其摩尔质量范围大约是 10^4 到 2×10^6 g mol^{-1}．等效球形分子的直径在 3 到 30 nm 之间，不过，它的实际形状往往不是球形．

酶的催化作用具有专一性．尿素酶在溶液中稀释到 $1/10^7$，也能催化尿素 $(NH_2)_2CO$ 的水解，但它对尿素的取代物如甲基尿素 $(NH_2)(CH_3NH)CO$ 的水解速率，察觉不到效应．胃蛋白酶催化肽甘氨酰-L-谷氨酰-L-酪氨酸的水解，但是，如果有一个氨基酸的光学构型与 D 式相反，或者肽稍有不同，例如为 L-谷氨酰-L-酪氨酸，那末它就完全无效．然而，这种专一性不是绝对的，许多酶对具有类似结构的各种底物在某种程度上还是有效的．

酶动力学机理通常第一步是酶 E 和底物 S 结合成一种络合物．这种机理最早由 Henry 在 1903 年提出．1913 年，Michaelis 和 Menten，以及在 1925 年 Briggs 和 Haldane 加以扩充．这种类型的最简单机理为



$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E+P$$

E 和 P 又生成 ES 的逆反应常常慢得足以忽略，而且在反应初始阶段，[P]很小时，则总是忽略的．

酶催化反应通常非常快，并且酶的浓度往往远小于底物浓度，结果产物出现的速率总是几乎等于底物消失的速率．$(d[P]/dt=-d[S]/dt)$．这种情况意味着酶-底物络合物的浓度[ES]是处于稳态．在上述的机理中，

$$\frac{d[ES]}{dt}=k_1[E][S]-k_{-1}[ES]-k_2[ES]=0$$

因此，稳态浓度[ES]为

$$[ES]=\frac{k_1[E][S]}{k_{-1}+k_2}=\frac{[E][S]}{K_m} \tag{14.3}$$

Michaelis 常数定义为

$$K_m=\frac{K_{-1}+K_2}{K}, \tag{14.4}$$

Michaelis 常数 K_m 不是酶-底物络合物的离解常数 K_d，因为 $K_d=k_{-1}/k_1$．然而，在许多情况下，$k_2\ll k_{-1}$，那末 K_m 就近似等于 K_d．

根据方程(14.3)，酶催化反应（单位体积）的速率是

$$v=\frac{-d[S]}{dt}=k_2[ES]=\frac{k_2[E][S]}{K_m}$$

这种形式的方程实际上不那么有用，因为它含有游离酶的浓度[E]，而实验已知量是酶的总浓度$[E_0]$，即反应混合物中游离和化合的两者之和．因为$[E_0]=[E]+[ES]$，通过代替方程(14.3)中的[E]，我们得到

$$[ES]=\frac{[E_0][S]}{K_m+[S]}$$

这样 Michaelis-Menten 方程给出的速率是

$$v=\frac{-d[S]}{dt}=k_2[ES]=\frac{[E_0][S]}{K_m+[S]} \tag{14.5}$$

当[S]很大，以致$[S]\gg K_m$时速率达到极大，用最大速率 v_m 改写这个方程通常就很方便。因而根据方程(14.5)，$v_m=k_2[E_0]$。再代入(14.5)式，得到

$$\frac{v}{v_m}=\frac{[S]}{[S]+K_m} \tag{14.6}$$

依据方程(14.6)，当$[S]=K_m$时，$v=v_m/2$，也就是说反应速率降到最大速率值的一半时，Michaelis 常数等于底物浓度。蔗糖酶水解蔗糖的 v/v_m随[S]变化如图 14.3(a)所示。

方程(14.6)变换成线性方程就很方便，即以 $1/v$ 作为 $1/[S]$的函数：

$$\frac{1}{v}=\frac{K_m}{v_m}\frac{1}{[S]}+\frac{1}{v_m} \tag{14.7}$$

上式称为 Lineweaver-Burk 方程。通常由不同初始底物速率曲线的初始斜率可得到作为[S]函数的 v 值，然后以 $1/v$ 对 $1/[S]$作图，[图 14.3(b)]，就能从直线的斜率和截距得到 K_m 和 v_m。因为$[E_0]$为已知，由 v_m 就可得出 $k_2=v_m/[E_0]$。然而，我们不能用基于稳态动力学的这类分析来确定 k_1 和 k_{-1}。

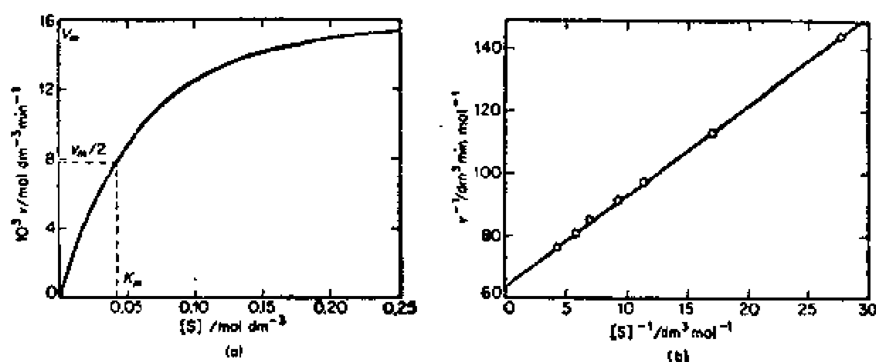


图 14.3 蔗糖酶催化蔗糖的水解：(a) 速率作为底物浓度的函数；(b) 按照 Lineweaver-Burk 方程(14.7)，用(a)的速率数据作图

例 14.2 按照 Lineweaver-Burk 方程作图得到图 14.3(b)，已知蔗糖酶的浓度为 10^{-6}moldm^{-3}。计算反应的 K_m 和 k_2。

图[14.3(b)] 中直线的斜率是 $K_m/v_m=2.90\text{min}^{-1}$，截距为 $1/v_m=64\ (\text{dm}^3\text{mol}^{-1})\text{min}$，因此 $K_m=0.0453$ moldm^{-3}，最大速率 $v_m=0.0156$ moldm^{-3}min^{-1}$=k_2[E_0]$，结果 $k_2=1.56\times10^4\text{min}^{-1}$。

酶的许多反应不遵循简单的 Michaelis-Menten 动力学，然而，借助于现代计算技术，即使图解法行不通，我们也能对照实验数据校核复杂机理。

14.6 酶的结构——羧肽酶 A

20 年前，酶化学家的梦是要译解酶的完整三维结构。他们认为这些信息会揭开酶催化能力的秘密。X 射线结晶学家(参看第 28 章)现在已经研究了许多酶和酶-底物络合物的晶态结构，分辨率达到 200 pm.这些结构有助于深入了解酶的作用机理，但仍未解决酶是如何准确地起催化活性的问题.就酶的原子静平衡排列而论，在晶体内和在溶液内的酶分子结构通常非常类似，但是，作为催化剂的酶分子并不是静态结构，分子上的某些部分在固定底物的活性部位作内部运动(甚至远离活性部位运动)可能对酶催化剂的动力活性有贡献.

X 射线结晶学应用于酶结构的一个好的例子是羧肽酶(CPA)。它催化游离羧基邻近的肽键水解.CPA 摩尔质量为 34000 $gmol^{-1}$，在折叠的单条多肽链中，每个分子含有 306 个氨基酸残基.

W.N.Lipscomb 和他的同事已经测定出 CPA 的晶体结构，结构模型的一种视图如图 14.4 所示。原子用圆圈表示，键用线表示。这是模拟球和棒模型的由计算机绘制的图。CPA 分子是一种形状大致为椭球，轴长 5000×4200×3800 pm 的致密蛋白质。分子的一边有一个很深的裂缝，它内含结合底物的活性部位。每一个 CPA 分子含有一个锌原子，Zn 和蛋白质的三个氨基酸(组氨酸 69、谷氨酸 72 和组氨酸 196)的侧链配位，它的第四个配位体是一个水分子.

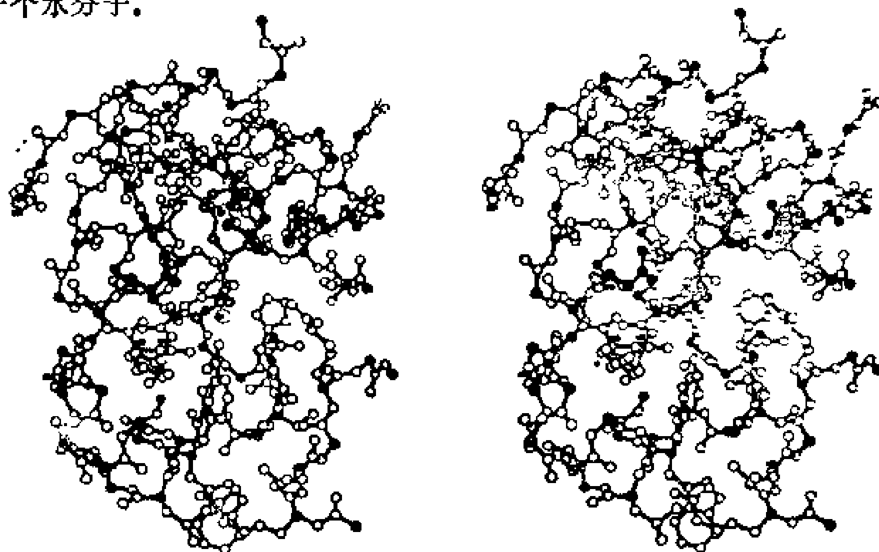
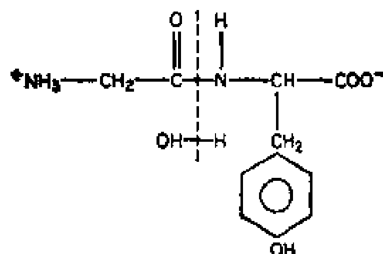


图 14.4 羧肽酶 A 的 X 射线晶体结构的立体图，显示酶的活性部位和底物的结合 (大空心圈)。黑圈表示对催化作用特别重要的酶的某些氨基酸残基. [W.N.Lipcomb,Harvard University]

该酶的典型底物是甘氨酰-L-酪氨酸：



这种底物肽慢慢水解，有可能使酶-底物络合物结晶出来，其晶体结构也有可能测出。当底物与酶结合时，酶的构象明显地变化了，蛋白质分子的裂缝从亲水区变为疏水区，推开四个水分子。锌原子的配位体水被底物肽键上的羰基取代。酪氨酸248的侧链一下子锁上裂缝，结果使它与周围溶剂水隔开。当Zn固定肽键上的CO基时，酪氨酸248的OH基能给这个肽键附近的—NH提供一个质子。谷氨酸270的—COO^-基或者亲核进攻肽键的—C=O，或者使H_2O的进攻便利（广义碱的催化）。总的说来，羧肽酶作用的图像非常令人满意。不过，酶催化反应的速率仍然使人迷惑不解。

概括地说，酶-底物络合物将固定在恰到好处的位置，于是下一步反应就可以继续进行，所需的活化能比非催化反应的活化能低得多。酶分子就像机床上的夹具，它夹持工作精确定位以待加工。如果你安装工件采用尝试法，那么花了很长时间，你才调整正常，而使用夹具，一切就进行得很迅速。

14.7 表面催化

在均匀气相或液相中的许多慢反应，如果在有催化性能的固体表面就能快速进行。乙烯溴化是一个有趣的例子。$H_2C=CH_2+Br_2 \rightarrow BrH_2C—CH_2Br$。在470 K时，这个反应在玻璃容器中进行得很快。乍一看，这是普通的均相化合作用，但是要注意一个奇怪的事实：即反应器越小，速率越快。当容器填塞玻璃珠时，速率增大，而当容器内壁涂上石蜡时，速率减小。这表明反应主要不是在气相中进行而是在反应容器的玻璃表面上发生。玻璃起着催化剂的作用。

甲酸的分解说明表面反应经常显示出的专一性。如果酸蒸气通过加热的玻璃管，那么反应大约是一半脱水和一半脱氢：



$$(1)\ HCOOH \rightarrow H_2O+CO; \qquad (2)\ HCOOH \rightarrow H_2+CO_2$$

要是管子填塞Al_2O_3就只有反应(1)发生；但是若填塞ZnO，只是反应(2)进行。不同的表面可以加速不同的平行途径，因而所用的催化剂能确定产物的品种。

表面反应通常可以分为下列五个步骤：(1)反应物扩散到固体表面；(2)反应物在表面上的吸附；(3)表面上的化学反应；(4)产物从表面解吸以及(5)产物扩散离开表面。这些是连续步骤。如果其中一步的速率常数比其他各步低得多，它就成为速控步。步骤(1)和(5)一般是快的，但用活性催化剂时，尤其当催化剂有多孔结构时，此两步骤会影响总速率。许多工业催化剂都是多孔丸形状，孔径和丸的尺寸必须仔细设计以保证催化剂的所有表面均对反应有用。步骤(2)和(4)的比速一般比步骤(3)的高，但在已知的一些反应中，它们是速控步。在有些情况下，来自流体相的分子会和吸附质反应，而不是完全在表面上发生反应.

根据下列的假设可以成功地研究许多表面反应的动力学：(1)速控步是吸附分子的反应；(2)单位表面积的反应速率是正比于表面被反应物分子覆盖的分数θ。要继续分析接触催化动力学，我们必须找出θ与压力(对于气体)，或浓度(对于液体溶液)的依赖关系。

14.8 Langmuir 吸附等温式

吸附等温式是恒温平衡时，表面被吸附分子覆盖的分数θ作为压力或浓度函数的关系

式。在固体表面上的吸附分为化学吸附和物理吸附。化学吸附涉及底物分子和固体表面之间形成化学键，并常常打断被吸附分子里原先存在的键。例如，当 H_2 在 Pt 上吸附时，它就离解，打断 H—H 键而形成表面络合物 Pt—H。在有些情况下，化学吸附步骤需要活化能。相反，物理吸附涉及的力类似于 Van der Waals 力，即使蒸气凝聚成液体的力。底物在催化剂位置上引起化学反应的吸附一般是化学吸附。

1916 年 Irving Langmuir 提出第一种关于气体在固体表面上吸附的定量理论。他所持的基本假设如下。

1. 固体表面含有一定数目的吸附位置。在任意温度和气体压力下达到平衡时，已被吸附分子占有的位置分数为 θ，未被占有的分数为 $1-\theta$。
2. 每个位置能容纳一个吸附分子。
3. 吸附热对所有的位置都是相同的，与覆盖分数 θ 无关。

根据这些假设，Langmuir 通过研究气体分子在表面吸附和解吸动力学，导出了吸附等温式。如果 θ 为任意时刻被吸附分子覆盖的表面积分数，分子从表面解吸的速率就正比于 θ，即等于 $K_d\theta$，其中 K_d 在恒 T 时是常数。分子在表面上吸附的速率正比于空白表面分数 $1-\theta$ 和分子碰撞表面的速率，而碰撞速率又与气体压力成正比，因此吸附速率等于 $K_aP(1-\theta)$，式中 K_a 是吸附速率常数。平衡时，吸附速率等于解吸速率。$K_d\theta=K_aP(1-\theta)$。解 θ，我们得到

$$\theta=\frac{K_aP}{k_d+k_aP}=\frac{bp}{1+bP} \tag{14.8}$$

式中 b 是速率常数之比 k_a/k_d，称为吸附系数。

Langmuir 等温式，方程(14.8)，作图，结果如图 14.5(a)所示。有时把它画成直线形式就更为方便。

$$\frac{1}{\theta}=1+\frac{1}{bP} \tag{14.9}$$

图 14.5(b) 显示气体在硅石上吸附的一些数据，按这种形式作的图，直线表示吸附符合 Langmuir 等温式。

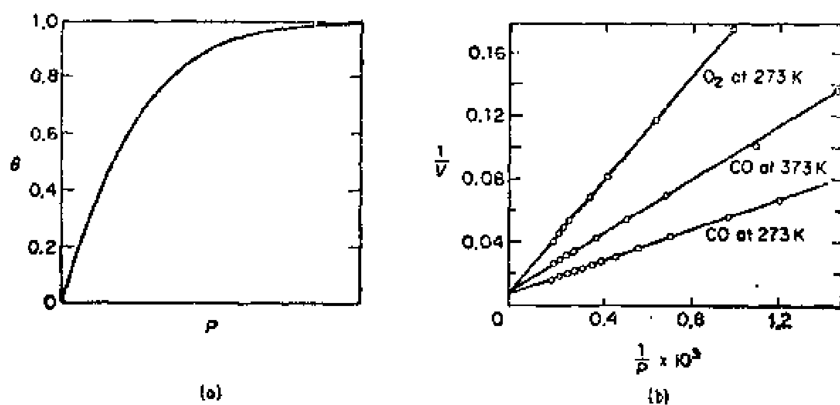


图 14.5 (a) Langmuir 吸附等温线，吸附质平衡时，被吸附气体覆盖的表面分数对与吸附质平衡的气体压力作图。(b) 气体在硅石上的吸附按方程(14.9)作图，在 STP 下，每克硅石的吸附体积 V（正比于 θ）用 cm^3 表示。压力用 kPa 表示

例 14.3 根据图 14.5(b)中，273 K 时 CO 在硅石上的吸附数据，计算 Langmuir 等温式，方程(14.9)中的吸附系数 b。

我们必须把气体吸附体积 V 换算成表面覆盖分数 θ。在 $1/P=0$ 处的截距为 $1/V=0.010$，对应于 $\theta=1$。这样，$V=100\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 对应于 $\theta=1$。斜率为 0.090Pacm^{-3}，即用 θ 表示时，斜率 $1/b=9.0\times10^{-4}\text{Pa}$，所以 $b=(9.0\times10^{-4})^{-1}\text{Pa}^{-1}=1.1\times10^{3}\text{Pa}^{-1}$。

14.9 非均匀表面上的吸附

Langmuir 等温式与化学吸附和物理吸附的实验数据常常吻合得很好。但是，它基于的假设过于约束。即使特殊制备的固体表面，就 1nm 尺度来说，也是非均匀的。而工业催化剂均具有粗糙的多晶表面。在第 29 章我们要讨论固体中的各种缺陷，所有这些不完善性对催化表面的非均匀性都有影响。正如 John Updike 在他的诗“固体之舞”* 中写道：

固态是一种不完善的状态，
非化学计量的晶体在裂隙和位错内居支配地位。
离散的原子在沉淀和污染，
奇异的空穴、激子在到处徘徊；
是悬挂键，使化学底物腐蚀和催化——是表面罅裂
在帮助外延生长使得吸附的爪定位。

当非均匀表面上发生化学吸附时，吸附原子或分子首先覆盖吸附系数较高的位置。这种位置通常是那些吸附焓 ΔH_{ad} 较负的位置。当吸附进行到较大覆盖度 θ 时，$-\Delta H_{ad}$ 下降。

表 14.2 总结了在研究接触催化中最常用的吸附等温式。Freundlich 等温式原先是经验式，但后来证明了它和表面位置的分数g是一致的，g 与 ΔH_{ad} 的关系为 $g=a\exp(-\Delta H_{ad}|Q_0)$。式中 a 和 Q_0 是常数。Temkin 等温式起因于 g 与 ΔH_{ad} 成线性关系。B.E.T.等温式以物理吸附的模型为基础，物理吸附使吸附分子逐层堆积，就像蒸气的表面凝聚成液体一样。B.E.T.已经广泛用来测定催化剂的表面积(参看习题 12)。

表 14.2 吸附等温式

名称	方程[a]	适用范围
Langmuir	$V/v_m=\theta=\dfrac{bP}{1+bP}$	化学吸附和物理吸附
Freundlich	$V=kP^{1/n}(n>1)$	化学吸附和物理吸附
Slygin-Frumkin (Temkin)	$V/v_m=\theta=\dfrac{1}{a}\ln C_0P$	化学吸附
Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)	$\dfrac{P}{V(P_0-P)}=\dfrac{1}{v_mc}+\dfrac{c-1}{v_mc}\dfrac{P}{P_0}$	多层物理吸附
Harkins-Jura	$\ln\dfrac{P}{P_0}=B-\dfrac{cA^{1/2}}{\theta}$	物理吸附

[a] V，吸附气体的体积；v_m，形成单分子层吸附的体积；θ，在平衡压力 P 时单分子层分数；P_0，吸附质在液态时的蒸气压；A，表面积，其他符号为常数。

* 选自 *Midpoint and Other Poems*(New York，Alfred A.Knopf，1968)。

14.10 表面反应的机理

要得到表面反应的唯一机理单靠研究其形式动力学实际上是不可能的，还需要做另外许多实验，例如吸附研究、同位素交换以及对表面上反应物种的直接光谱分析。

就在均匀固体表面上反应的 A 分子来说，通常假定反应速率 v_R 正比于 A 分子覆盖的表面分数 θ_A。如果 θ_A 由 Langmuir 等温式给出，k_s 是表面速率常数，那末

$$v_R = k_S\theta_A = k_S\frac{b_AP_A}{1+b_AP_A} \tag{14.10}$$

这个表示式和 Michaelis-Menten 方程(14.5)的形式完全相同，而用于酶的 (14.5) 方程是在其后导出的。

PH_3 在热钨丝上的分解遵循像方程 (14.10)的表示式，$v_R = k_S[bP_{PH_3}/(1+bP_{PH_3})]$。当 P_{PH_3} 从 1 到 10Pa 时，$bP_{PH_3} \ll 1$，速率变为一级，$v_R = k_SbP_{PH_3}$。P_{PH_3} 从 10 到 10^3Pa 时，速率完全遵循方程(14.10)。高中 10^3Pa 时，$bP_{PH_3} \gg 1$，速率变成 $v_R = k_SP^0_{PH_3} = k_S$。这时速率与 PH_3 的压力无关，即与 P 的零次幂成正比，反应为零级。

在很多反应中，反应产物明显被吸附。N_2O 在 Mn_3O_4 上的分解就是一个实例：$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$。其速率符合方程

$$v_R = \frac{k_SbP_{N_2O}}{1+bP_{N_2O}+b'P_{O_2}^{1/2}}$$

产物 O_2 以氧原子形式被吸附$\left(\text{因而在} P_{O_2}^{1/2} \text{项上有指数} \frac{1}{2}\right)$。这种产物的抑制作用在固体催化剂上的气体反应中经常观测到。

例 14.4 55K 时，GeH_4 在锗表面上的分解($GeH_4 = Ge(s) + 2H_2$)是零级反应。一次实验中，GeH_4 的初始压力为 41.0kPa；200min 后，GeH_4 的压力为 11.6kPa。估算反应的速率常数和半衰期 τ。

根据方程(14.10)，$-dP/dt = k_0$，积分得到 $P = k_0t +$ 常数。当 $t = 0$，$P = P_0$，所以 $P_0 - P = k_0t_0$。当 $P = P_0/2$ 时，$P_0/2 = k_0\tau$，$\tau = P_0/2k_0$。对 GeH_4 分解来说，$(41.0 - 11.6)\text{kPa} = k_0(200\text{min})$，$k_0 = 0.147\text{kPamin}^{-1}$，那末 $\tau = 41.0\text{kPa}/2 \times 0.147\ (\text{kPamin}^{-1}) = 139\text{min}$。(由反应容器的体积，就可计算速率常数 k_0，单位是 $\text{moldm}^{-3}\text{s}^{-1}$。)

研制烯烃在低压下聚合用的催化剂导致创建生产如聚丙烯和合成“天然橡胶”这些产品的新工业。在 20 世纪 50 年代，Karl Ziegler 和 Giulio Natta 发现过渡金属化合物和烷基强正电性金属的混合物，悬浮在烃类溶剂中，会催化乙烯在低压下的聚合。这些催化剂也能产生立体化学对称的聚合体。这种聚合体的命名，以聚丙烯为例，在图 14.6 中说明。全同立构聚丙烯的机械性能要好得多，因此只有它具有工业价值。

丙烯全同聚合的一个典型催化剂是 $TiCl_3$ 和 $Al(C_2H_5)_3$ 的混合物。当这些化合物一起引入溶液中，形成棕色沉淀并在悬浮的固体粒子表面上进行聚合。此机理简单描述如下：Ti 处在八面体配位状态，其中有一个空位，一个键联烷基。丙烯先在 Ti 上的空位形成一个 π 键，烷基加到丙烯上，又出现一个新的空位。第二个 C_3H_6 分子联到这个空位，又重演了烷基的添加。在图 14.7(a)中总结了这些步骤。图 14.7(b) 是工作着的催化剂的电子显微图。

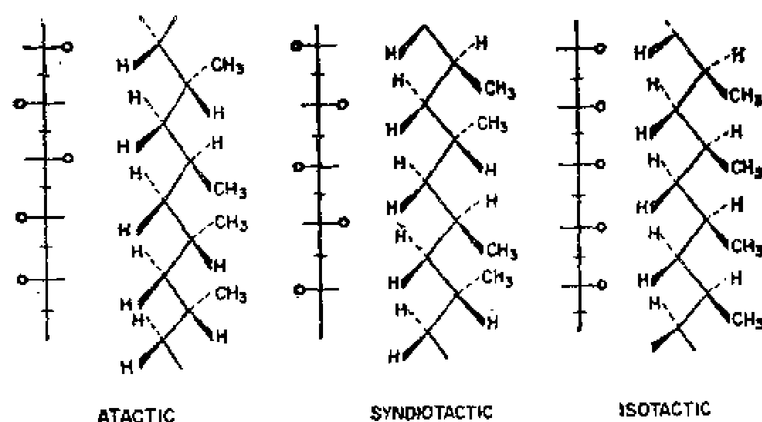


图 14.6 丙烯的无规立构聚合体、间规立构聚合体和全同立构聚合体。[F.A. Bovey and F.H.Winslow, *Macromolecules, An Introduction to Polymer Science*, (New York: Academic Press, 1979)]

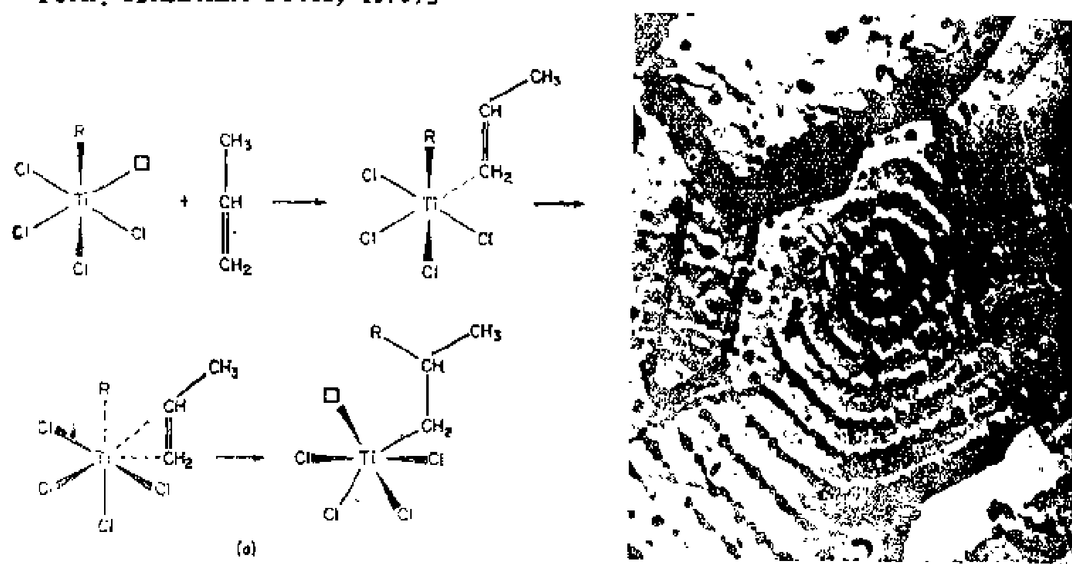


图 14.7 (a) Ziegler-Natta 催化的机理。(b) 丙烯在 Ziegler-Natta 催化剂中的 $TiCl_3$ 六方晶体上初始聚合的电子显微图。圆点是聚合体的踪迹，其上似乎是晶体生长的螺线（参看图 29.13)。[L.A.M. Rodriguez and J.A.Gabant, *J.Polym.Sci*.A1,4,1971(1966)]

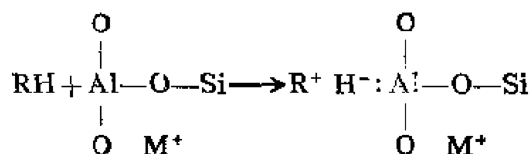
许多氧化催化剂是由陶瓷载体上的铂族金属组成，但是这些金属的价格限制了它们的应用、另一种特效氧化催化剂的实例是 $BiMoO_4$，它用于丙烯生成丙烯醛，



$$CH_3-CH=CH_2+O_2\rightarrow CH_2=CH-CHO+H_2O.$$

用氧-18 的实验证明了丙烯醛中的氧来自晶状催化剂的氧化物离子。MoO_4^{2-} 把 O 转移到丙烯底物，而气体中的 O_2 使 Bi 位置氧化，然后氧化物离子由此位置移动来填满 MoO_4 基团中的氧。

液体溶液中的酸催化在 14.3 节中讨论过，许多重要催化剂像固体酸那样起作用，例如，硅酸铝。如果一个 Al^{3+} 取代一个 Si^{4+} 离子，晶体结构中就产生了一个酸性位置，它可以是没有水时的 Lewis 酸，或者，如果存在水，它就是 Brφnsted 酸。酸性位置通过正碳离子中间体催化烃类的裂解和异构化。例如，Al位置可以起强 Lewis 酸作用，接受一对电子，



硅酸铝作为酸催化剂的最重要一点是基于沸石的晶体结构。天然存在的沸石，八面沸石，画在图14.8中。沸石可这样设计，使得只有一定大小和形状的分子能进入其孔隙，由此得到的催化剂具有形状和大小的专一性。甲醇转变为汽油是一个基于这种催化剂的重要工艺。该工艺可能是由天然气或生物物质化合物生产高辛烷值汽油的最后步骤。

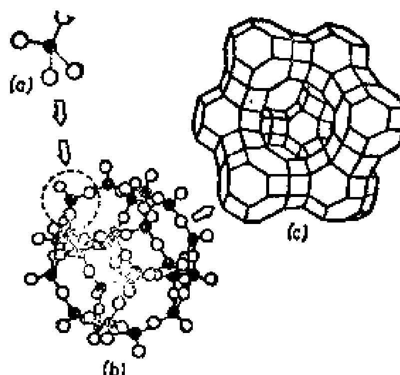


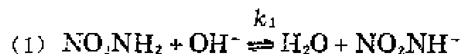
图14.8 SiO_2 单元聚合成八面沸石。具有八面沸石结构的沸石催化剂显示出对分子尺寸的专一性。[A.W.Sleight, *Science* 208,895(1980)。在1980年美国科学促进协会保留版权]。

习　　题

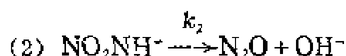
1. N_2O_5 催化臭氧分解，$2O_3 \rightarrow 3O_2$，遵循的速率公式为，$-d[O_3]/dt = K_a[O_3]^{2/3}[N_2O_5]^{2/3}$，[R.Schumacher, *Z.Phys.Chem.*, *A*140,281(1929)]。拟定一种能解释此速率公式的机理。要记得

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3.$$

2. OH^- 催化硝酰胺的分解。一种可能的机理是：



$$(1)\quad NO_2NH_2 + OH^- \overset{k_1}{\rightleftharpoons} H_2O + NO_2NH^-$$



$$(2)\quad NO_2NH^- \overset{k_2}{\longrightarrow} N_2O + OH^-$$

已经研究了两种可能的机理：(a) 反应(1)朝两个方向都是快速的，平衡常数为 K；反应(2)是慢的，为速控步骤。(b) 反应(1)是速控步骤，而反应(2)快得多。什么实验可以区别这两种机理？

3. $C_2H_4I_2 = C_2H_4 + I_2$ 在 CCl_4 溶液中的速率为，$-d[C_2H_4I_2]/dt = K_a[C_2H_4I_2][I_2]^{1/2}$ 试问什么催化机理最可能？

4. 对于变旋反应 α-葡萄糖$\rightleftharpoons\beta$-葡萄糖，25°C时，反应分别用 H^+、OH^- 和 H_2O 催化，反应的 $k_{H^+} = 9.98\times10^{-3}dm^3mol^{-1}s^{-1}$，$k_{OH^-} = 3.76\times10^2dm^3mol^{-1}s^{-1}$ 和 $k_0 = 3.68\times10^{-4}dm^3mol^{-1}s^{-1}$。计算pH1，pH7和pH10时的总速率常数。

5. 对于乙酰胆碱酯酶来说，37°C时，底物（乙酰胆碱）在1min水解的分子数大约是 10^6（转换数）。假设在神经与肌接头的神经冲动时释放1pmol乙酰胆碱，那么在1ms内要破坏99.9%的乙酰胆碱最少需要多少个酶分子？

6. 25°C时，丙酸的 $pK_a = 4.89$。对于酸催化乙缩醛的水解，Brønsted 常数 $\alpha = 0.83$。在 $0.15moldm^{-3}$ 丙酸、$0.15moldm^{-3}$ 丙酸盐的溶液中，计算丙酸、H_2O 和 H_3O^+ 酸催化引起的反应分数。假设 H_2O 的 $pK_a = 15.74$，H_3O^+ 的 $pK_a = -1.74$。

7. 在25°C时，肌球蛋白酶催化 $ATP \rightarrow ADP + P_i$ 的初始速率如下：

$[ATP]_0$(μmoldm^{-3})	7.1	11	23	40	77	100
$10^2d[P_i]/dt$(μmoldm^{-3}s^{-1})	2.4	3.5	5.3	6.2	6.7	7.1

$[E_0]$为 0.040g(dm^{-3}(M = 20000gmol^{-1}). 计算此反应的 Michaelis 常数、v_m 和 k_2.

8. 延胡索酸酶催化反应延胡索酸盐 + H_2O→L-苹果酸. 在 25°C,$[E_0]=10^{-6}$moldm^{-3}, 不同的底物浓度时, 初始速率是:

$10^6[S]$(moldm^{-3})	1.0	2.0	3.8	5.0	8.0	10	20	50
10^4v(moldm^{-3}s^{-1})	2.6	4.3	6.3	7.2	8.7	9.3	10.8	12.0

计算此反应的 Michaelis 常数和 k_2.

9. 过氧化氢酶催化 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$, 转换数为 9×10^6s^{-1}. 如果一细胞中 H_2O_2 生成的速率为 10^{-10}moldm^{-3}s^{-1},那么要使$[H_2O_2]$低于 10^{-9}moldm^{-3}, 细胞中需要过氧化氢酶的最低浓度为多少?

10. 273K 时, C_2H_4 在活性炭上的吸附数据如下:

$P(C_2H_4)$(MPa)	0.405	0.982	1.36	1.93	2.75
gC_2H_4ads/g炭	0.163	0.189	0.198	0.206	0.206

使这些数据与 Langmuir 等温式相符并确定吸附系数 b.如果一个 C_2H_4 分子占有 0.21nm^2 表面, 试计算炭的比表面(m^{2}g^{-1}).

11. 你如何根据 Langmuir 等温式解释下列表面反应动力学? (a)NH_3 在 W 上的分解是零级; (b)N_2O 在 Au 上的分解为一级; (c)NH_3在 Pt 上的分解与 P_{NH3}/P_{H2} 有关.

12. 把 B.E.T.等温式应用于 N_2 在 77K 时的吸附数据来研究催化剂的表面积. P_0= 100kPa. (参看表 14.2)

P(kPa)	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
V(cm^{3}g^{-1}STP)	6.84	7.56	8.07	8.82	9.51

一个被吸附的 N_2 分子截面积为 0.167nm^2,计算比表面. [提示: $P/V(P_0-P)$ 对 P/P_0 作图.]

13. 在抑制剂 I 存在的情况下研究酶动力学. 抑制剂 I 和底物 S 竞争酶的活性部位. 如果酶抑制剂络合物的离解常数为 K_I,证明有抑制剂浓度[I]的酶催化反应速率为:

$$v=\frac{v_m[S]}{[S]+k_m[1+[I]/K_I]}$$

14. 琥珀酸脱氢酶催化琥珀酸(S)脱氢为延胡索酸. 它受到丙二酸竞争性抑制. 在 25°C 时, $K_m=10^{-5}$, $K_I=10^{-5}$(标准态 c° = 1moldm^{-3}).在没有抑制剂的情况下,当$[S]=K_m$ 时. $v=v_m/2$. 当 $[I]=2\times10^{-5}$moldm^{-3} 时, 要达到同样的速率 $v_m/2$, [S]必须为多少?

第15章　反应速率理论

前面两章描述了有关化学反应速率的一些事实．现在我们要根据分子的性质研究一些已用来计算速率常数的理论和模型．相当多的注意力放在简单气体反应上，因为在这情况下，可以研究一对分子之间的相互化学作用而没有周围凝聚物质引起的复杂性．

15.1　气体反应的碰撞理论——碰撞频率

19世纪下半叶，对气体分子运动论进行了广泛深入的研究，这尤其体现在Maxwell和Boltzmann的工作中．关于气相分子间反应速率的基本理论就是以分子运动论为基础的．M.Trautz(1916)和W.C.McC.Lewis(1918)的论文特别有意义．他们的基本思想是：在气体分子间的碰撞过程中，旧分子的化学键重新排列成新分子，这就发生了反应．因此反应速率就等于单位时间的碰撞数目（频率因子）乘以引起化学反应的碰撞分数（活化因子）．

处理气体分子之间碰撞频率的最简单方法是把分子看作是硬球模型．我们假设气体有两种分子A和B，"硬球"A，B的直径为d_A和d_B．硬球模型要求：当两球中心距离$r=(d_A+d_B)/2$时，分子之间的相互作用只是弹性碰撞．换言之，当$r>(d_A+d_B)/2$时，分子间的势能$U(r)=0$，而当$r\leqslant(d_A+d_B)/2$时．$U(r)=\infty$．

为了计算不同物种A和B分子之间的碰撞频率，假设分子A的中心是半径$d_{AB}=(d_A+d_B)/2$球的中心．当B分子的中心进入这一半径为d_{AB}的球内，分子A和分子B就互相碰撞．[参看图15.1(*a*)]．假定所有的B分子都是静止的，而A分子以平均速度$\overline{c}_A$在气体所占空间中飞行．在单位时间内，运动的A分子影响所及的范围，是扫过的圆筒体积，$\pi d^2{}_{AB}\overline{c}_A$．对于硬球模型，面积$\pi d^2{}_{AB}=\sigma_{AB}$称为A和B分子的*碰撞截面*．分子间相互作用的其他更细致的模型会导致不同的σ_{AB}值．因此，碰撞截面的概念不局限于硬球之间的碰撞．

如果单位气体体积内的B分子数为N_B/V，在单位时间内，碰撞截面就扫过$(N_B/V)(\pi d_{AB}^2\overline{c}_A)$个B分子中心，因而单个A分子与B分子碰撞的频率为$Z_{AB}=(N_B/V)(\pi d_{AB}^2\overline{c}_A)$．假如单位时间内有$N_A/V$个A分子，那末A分子和B分子间的碰撞总频率就是$Z_{AB}=(N_A/V)(aN_B/V)\pi d_{AB}^2\overline{c}_A$．

B分子不动的假设引起这个公式的误差．我们应该用分子A和B的相对平均速度$\overline{c}_{AB}$来代替A分子的平均速度$\overline{c}_A$．对一个质量为m的分子，其平均速度$\overline{c}$的运动论表示式$\overline{c}=(8kT/\pi m)^{1/2}$，[方程(5.36)]．这样，对质量为$m_A$和$m_B$的两个分子，其相对平均速度的表示式就是

$$\overline{c}_{AB}=(8kT/\pi\mu)^{1/2} \qquad (15.1)$$

式中μ为折合质量，$\mu=m_Am_B/(m_A+m_B)$

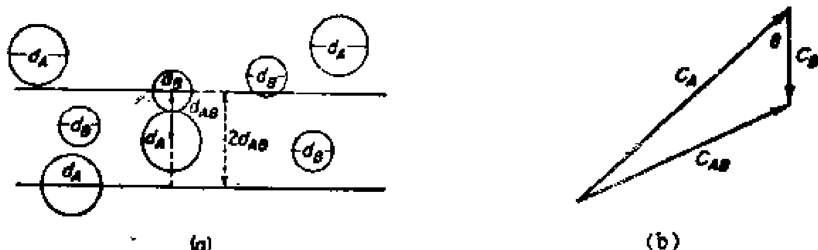


图 15.1 (a) 硬球分子 A 和 B 之间的碰撞，(b) 相对速变 C_{AB} 是 C_A 和 C_B 的矢量差

相对速度概念的说明见图 15.1(b)。图中，速度 c_A 和 c_B 画成矢量，则相对速度 c_{AB} 就是 c_A 和 c_B 之间的矢量差。倘若 θ 是两个速度矢量间的夹角，那末相对速度的大小（即相对速率）就是 $c_{AB}=(c_A^2+c_B^2-2c_Ac_B\cos\theta)^{1/2}$。

用相对速率来表示，则单个 A 分子和 B 分子碰撞的频率为

$$z_{AB}=(N_B/V)\ (\pi d_{AB}^2\ \overline{c}_{AB}) \tag{15.2}$$

A 和 B 分子之间的总碰撞频率为

$$Z_{AB}=(N_A/V)(N_B/V)\ (\pi d_{AB}^2\ \overline{c}_{AB}) \tag{15.3}$$

例 15.1 求气体分子 H_2 和 I_2 在 1000K 时的相对平均速率。

H_2 分子和 I_2 分子的折合质量为

$$\mu=\frac{M_1M_2}{M_1+\triangle_2}\frac{10^{-3}}{L}=\frac{2.02\times254}{(2.02+254)}\ \frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}=3.33\times10^{-27}\text{kg}$$

$$\overline{c}_{AB}=(8\text{KT}/\pi\mu)^{1/2}=\left(\frac{8\times1.38\times10^{-23}\text{JK}^{-1}\times10^3\text{K}}{\pi\times3.33\times10^{-27}\text{kg}}\right)^{1/2}=3.25\times10^3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

例 15.2 在 1000 K 和 $P=101.3$ kPa 时，等摩尔 H_2 和 I_2 的混合气中，碰撞频率 z_{AB} 和 Z_{AB} 各为多少？已知硬球直径 H_2 为 200pm；I_2 为 400pm。

在方程(15.2)中，分子的数密度为

$$N_B/V=PL/RT=\frac{10^3(101.3/2)(\text{N/m}^2)\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}{8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\times1000\text{K}}=36.7\times10^{23}\text{m}^{-3}$$

$$z_{AB}=(N_B/V)(\pi d^2{}_{AB}\ \overline{c}_{AB})=(36.7\times10^{23}\text{m}^{-3})(3.14)\times(300\times10^{-12}\text{m})^2(3.25\times10^3\text{ms}^{-1})=3.38\times10^9\text{s}^{-1}$$

$$Z_{AB}=(36.7\times10^{23}\text{m}^{-3})z_{AB}=1.24\times10^{34}\text{s}^{-1}\text{m}^{-3}$$

如果我们考虑只含一种分子的气体，这时 $m_A=m_B=m$，根据方程 (15.1)，其相对速率就变为 $\overline{c}_{AA}=\sqrt{2}\,(8kT/\pi m)^{1/2}=\sqrt{2}\ \overline{c}$。

在单位时间内一个分子所作的碰撞次数为：

$$z_{AA}=\sqrt{2}\,\pi d^2N_A\,\overline{c}/V \tag{15.4}$$

单位时间内碰撞的总次数为。

$$Z_{AA}=\frac{1}{2}\sqrt{2}\ \pi d^2\,N_A^2\,\overline{c}\,/V^2 \tag{15.5}$$

注意：这个表示式与方程(15.3)相比较，它引进系数$\frac{1}{2}$，这是为了不将 A+A 的相互碰撞计算两遍。(A 碰撞 B,AB,不同于 B 碰撞 A,BA,但是 AA 碰撞只有一种)。

气体运动论中的一个重要参数是平均自由程λ。它是一个气体分子在两次碰撞之间所走过的平均距离。在单位时间内，一个分子经过的平均距离为$\overline{c}$，它在只含一种分子的气体中作z_{AA}次碰撞，因此，平均自由程为

$$\lambda = \overline{c}/z_{AA} = [\sqrt{2}\pi d^2(N/V)]^{-1} \tag{15.6}$$

[在恒V时，λ与T的关系怎样？在恒P情况下，又如何？]

例15.3 如果硬球O_2分子直径为290pm，试估算500K、(1)100kPa；(2)1Pa时O_2的平均自由程。

在100kPa时，因为$N/V = PL/RT$，

$$\lambda = \left[\sqrt{2}\pi \frac{100\times10^3 Nm^{-2}\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}{8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\times500\text{K}}\times(290\times10^{-12})^2\right]^{-1} = 185\times10^{-9}\text{m}$$

在1Pa时，$\lambda = 18.5$mm。

15.2 气体反应的碰撞理论——速率常数

并不是所有的分子间碰撞都会引起反应。如果所有的碰撞都发生反应，那在常压下，反应在几分之一秒内就会完成。气体反应的碰撞理论基于这样一个思想：只有当一对碰撞分子的能量超过某一个临界值E_a，称为活化能时，碰撞才能导致反应。所以用碰撞理论的最简单形式表示，就是当能量E小于E_a，即$E<E_a$时，反应决不会发生；而当能量E等于或大于E_a，即$E\geqslant E_a$时，反应总会发生。

然而，我们一定要问上面谈及的分子能量是什么能量？因分子在许多自由度都能有能量——平动能以及内部（转动、振动、电子）能量。按碰撞理论最简单的形式，要考虑的唯一能量就是分子在碰撞轨道上互相接近时，沿分子中心连线方向的平动能。有效碰撞能量是有两个自由度的平动能，每个分子有一个自由度。一对碰撞分子的相对平动能等于或大于临界值ϵ_a的几率是$e^{-E_a/kT}$或$e^{-E_a/RT}$，其中$E_a=L\epsilon_a$（参看习题3）。$e^{-E_a/RT}$就是活化因子，它乘以碰撞频率得到单位时间内的反应碰撞数。

例15.4 在300K的气体中，已知沿中心连线方向上每摩尔相对平动能大于10kJ和大于100kJ时，计算分子间的碰撞分数？在1000K的气体中，碰撞分数又为多少？

在300K

$E_a = 10$kJ；$e^{-E_a/RT} = \exp(-1000\text{Jmol}^{-1}/8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\times300\text{K}) = 1.81\times10^{-2}$

$E_a = 100$KJ；$e^{-E_a/RT} = \exp(-100\ 000/8.314\times300) = 3.87\times10^{-18}$

在1000K

$E_a = 10$KJ；$e^{-E_a/RT} = \exp(-10\ 000/8.314\times1000) = 3.00\times10^{-1}$

$E_a = 100$KJ；$e^{-E_a/RT} = \exp(-100\ 000/8.314\times1000) = 5.98\times10^{-6}$

活化能10kJ算是很小的，而100kJ的活化能是相当典型的。

根据方程(15.3)和(15.1)，单位体积的反应速率为：

$$v_R = Z_{AB}e^{-E_a/RT} = (N_A/V)(N_B/V)(\pi d_{AB}^2)\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-E_a/RT}$$

对于这样的双分子反应来说，$v_R = k'_2(N_A/V)(N_B/V)$，式中k'_2是二级速率常数，因此

$$k'_2 = (\pi d_{AB}^2)\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-E_a/RT} \tag{15.7}$$

这就是简单硬球碰撞理论关于双分子速率常数的表达式。

应该注意速率常数表达式中的单位。计算出的速率单位为每单位时间的(分子数/单位体积)。因此 k'_2 在 SI 单位中是$(m^3/molecule)s^{-1}$。要换算成摩尔，[SI 单位为$(m^3/mol)s^{-1}$]，我们必须乘以 Avogadro 常数 L：$k_2=Lk'_2$。然而，速率常数通常引用的单位是$(dm^3/mol)s^{-1}$，所以要把 k_2 变成这种单位，就得乘上 10^3。

例 15.5 计算 600K 时，反应$2NOCl=2NO+Cl_2$的二级速率常数，假设临界活化能为 103kJmol⁻¹，硬球碰撞直径是 283pm。

根据方程(15.7)，$k'_2=\frac{1}{2}(\pi d_{AA}^2)(8k/\pi\mu)^{1/2}T^{1/2}e^{-E_a R/T}$，

$$k'_2=\pi/2(283\times10^{-12}m)^2$$
$$\times\left[\frac{8(1.38\times10^{-23}JK^{-1})}{\pi}\times\frac{(6.02\times10^{23}mol^{-1})}{(32.8\times10^{-3}kgmol^{-1})}\right]^{1/2}T^{1/2}\times e^{-12400/T}$$
$$=3.20\times10^{-18}T^{1/2}e^{-12400/T}(molecules/m^3)^{-1}s^{-1}$$
$$k_2=Lk'_2=6.08\times10^6T^{1/2}e^{-12400T}(mol/m^3)^{-1}s^{-1}$$

在 600K：

$$k_2=0.158m^3mol^{-1}s^{-1}=1.58\times10^2(mol/dm^3)^{-1}s^{-1}$$

实验值是 $k_2=0.60\times10^2(mol/dm^3)^{-1}s^{-1}$

15.3 分子直径

气体分子的直径可由各种实验数据得到。如果从不同方面得到的数值不十分一致，我们就不要惊讶。分子硬球模型只是粗糙接近真实的分子间力；因此，根据不同类型的测定所计算出的硬球模型直径可以有不同的数值。

我们从方程(15.6)看到任何给出平均自由程 λ 值的测定都用来获得分子有效直径。对于硬球模型，气体分子运动论提供气体传输性质与平均自由程 λ 关系的理论方程。这些传输性质是粘度 η、热导率 κ 和扩散系数 D。它们之所以称为传输性质是因为它们量度某物理量沿着梯度往下传输的速率。因此：

1. 热导率 κ 量度气体分子沿温度梯度往下传输动能 $\frac{1}{2}mv^2$。

2. 粘度 η 量度气体分子沿速度梯度往下传输动量 mv。

3. 扩散系数 D 量度气体分子沿浓度(或者，更普遍地，沿化学势)梯度往下传输质量m。

三个传输系数的运动论表示式为，

(1) $\kappa=1.261\rho\bar{c}\lambda c_v$，式中 c_v 是恒容比热($1mole C_v/M$，摩尔质量)

(2) $\eta=0.499\bar{c}\lambda\rho$ (15.8)

(3) $D=0.599\bar{c}\lambda$

式中 ρ 是气体密度，$\bar{c}$ 是分子平均速度。

在关于运动论的标准教科书中都能找到测定气体传输性质的实验方法和传输系数的硬球方程推导。当然，在输运过程的理论中，我们不限于硬球模型，可以采用更逼真的模型，由传输系数导出分子间力的信息。

例 15.6 在 273K 和 100kPa 下，乙烯的粘度为 9.33×10^{-6}kgm^{-1}s^{-1}，计算 C_2H_4 分子对应的硬球直径。

根据方程(15.6)和(15.8)，$d^2=2(0.499)(mkT/\pi^3)^{1/2}/\eta$，

$$d^2=2(0.499)\left[\frac{28.1\times10^{-3}\text{kgmol}^{-1}\times1.38\times10^{-23}\text{JK}^{-1}\times273\text{K}}{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}\times\pi^3}\right]^{1/2}\Big/$$

$$9.33\times10^{-6}(\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$d^2=0.254\times10^{-18}$m^2，$d=0.504\times10^{-9}$m$=0.504$nm。

估算分子直径的另一种方法是根据 Van der Waals 常数 b。我们记得 b 是气体分子占有的排除体积，它是硬球分子摩尔体积的 4 倍，即 $b=4V_m=4L(\pi d^3/6)$。

分别由气体粘度和 Van der Waals b 的数据得到一些分子的分子直径，列于表 15.1。这两种方法得出的分子直径很可能在化学动力学中最适合计算碰撞频率。当分子不是球形时，直径是有等效体积的球的直径。

表 15.1 硬球分子的直径

分 子	d(pm)，气体粘度	d(pm)，Van der Waals b
Ar	286	286
CO	380	318
CO_2	460	324
Cl_2	370	330
He	200	246
H_2	218	275
Hg	360	238
Ne	234	264
N_2	316	314
O_2	296	290
H_2O	272	287

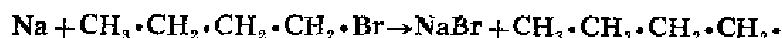
15.4 碰撞理论与实验比较

当简单的硬球碰撞理论和实验活化能相结合时，它还是成功的；它给出双分子反应速率常数的值，其数量级通常是正确的，即符合到十分之几。

人们试图用加入一个称为方位因子 p 的项来修正简单的硬球碰撞理论。这样，代替方程(15.7)的是，

$$k'_2=p(\pi d^2_{AB})(8kT/\pi\mu)^{1/2}e^{-E_a/RT} \tag{15.9}$$

显然，方位因子是必要的。例如，假设我们正在研究钠原子和正溴丁烷的反应速率，

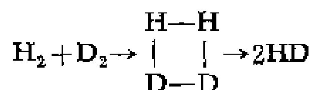


$$Na+CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br\rightarrow NaBr+CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$$

如果一个 Na 原子碰撞一个 C_4H_9Br 分子，那末反应的几率就一定取决它撞击的部位。若

N_2 撞击甲基端或者其附近，反应机会就一定很小。反之，靠近溴的那半部碰撞很可能引起反应。

通过下列的类比可以了解到简单硬球碰撞理论的缺点。一只蓝色台球碰撞一只黄色台球，瞬时间，它们变成两只绿色台球，互相飞开。简单碰撞理论就是这样摸似像 $H_2+D_2=2HD$ 一样的反应的。反应式中 D 是质量数为 2 的氢的同位素。详细的量子力学计算证明该反应是一个更复杂的过程。当 H_2 分子接近 D_2 时，H 原子和 D 原子之间的弱吸引力开始粘结起来，这时分子还相隔几个硬球直径，而 H—H 键和 D—D 键开始拉长和减弱，同时 H—D 键既开始形成。碰撞分子的动能转换成分子间势能。如果 H_2+D_2 的相对动能足够大，分子就会到达称为*活化络合物*的过渡态。



$$H_2+D_2\rightarrow \begin{matrix}H—H\\ |\quad\ |\\ D—D\end{matrix} \rightarrow 2HD$$

在有些情况下，反应会继续进行下去，H—H 键和 D—D 键要断裂，而且两个 HD 分子会飞开。然而，这里所述的特殊“四中心机理”还未被证实。

15.5 势能面——例子 $D+H_2$

让我们研究 $D+H_2\rightarrow DH+H$，这个化学反应是最简单的例子之一。要描绘该体系沿反应途径任何点上的构型需要三个空间坐标，如图 15.2 所示。这三个坐标可取为 H 和 H 的核间距，从 H—H 键的中点到 D 的距离以及 H—H 键与此键中点到 D 的矢量之间的夹角 θ。

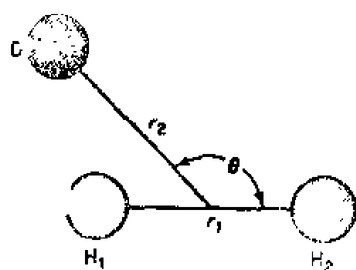


图 15.2 描绘 $D+H_2\rightarrow DH+H$ 反应中各个原子相对位置的坐标

然而，可以证明 D 到 H—H 有一条特殊方向的途径，在能量方面，它比任何其他途径更有利。它就是 D 沿三原子体系的中心连线方向到 H—H 的途径。即夹角 θ 总是为 0 或180°。得出这个结果的理由是 D 沿着 $\theta=0$ 的方向接近 H—H 时，D 原子只受到一个氢原子的可觉察到的排斥，而在其他任何方向的途径，D 原子就进入两个氢原子的排斥场。

对于 D 沿三原子中心连线方向到 H—H 的途径，势能 E_p 只是两个坐标，即距离 D—H、H—H 的函数。我们可以在一个平面内沿 x 轴标绘一个距离，沿 y 轴标绘另一个距离，而沿垂直于此平面的 Z 轴画出能量 E_p。于是，我们就能把反应体系的势能 $E_p(x,y)$ 想象为三维空间中的一个曲面。

化学反应可以用这样一个势能面表示的设想是 Marcelin* 在 1915 年提出的，而第一个势能面则是 1931 年 Eyring 和 Polanyi† 的论文中实际算出。按当时可用的技术设备和计算器，他们是不能进行纯理论计算的，而只能依靠光谱数据的半经验法来得到。尽管如此，他们用计算和直觉相结合绘制的面实质上是正确的。后来更精确的计算给以证明了。势能面的三维模型图示于图 15.3(a,b)中。

* *Ann. Phys.*, 3, 158(1915).

† H.Eyring and M.Polanyi, *Z.Phys.Chem.*, **B12**, 279(1931).

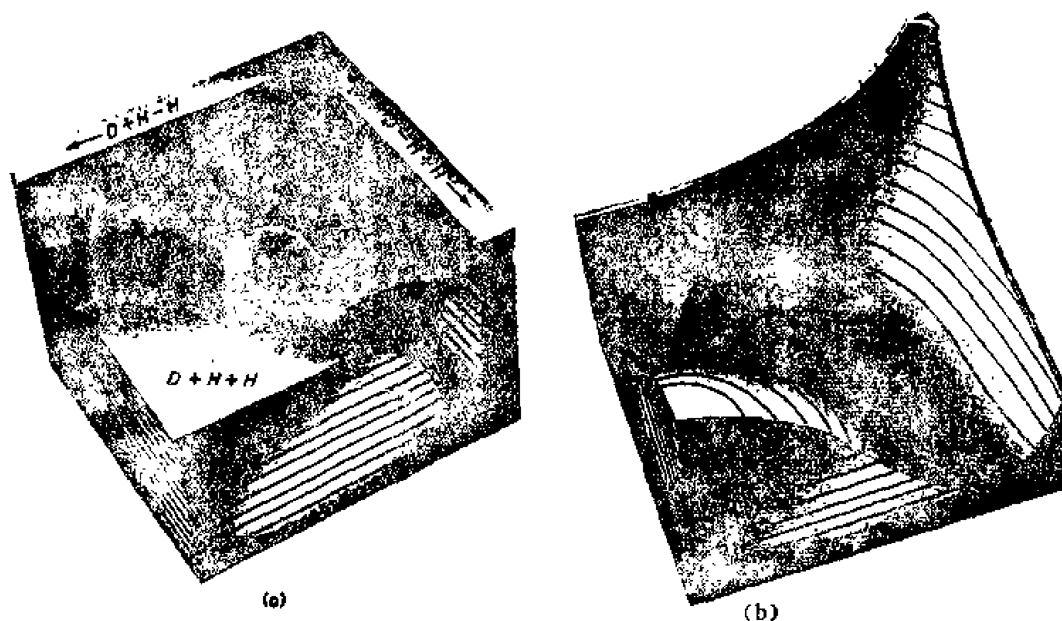


图 15.3 (a)反应 $D+H_2 \rightarrow DH+H$ 势能面的图，它由 Goodeve(1934) 根据 Eyring 和 Polanyi(1931)的计算绘制而成。(b)对应于 H_2 和 DH 两势能谷之间的鞍点附近区域的近视图，[引自 F.H.Johnson,H.Eyring,and B. J. Stover, *The Theory of Rate Processes in Biology and Medicine* (New York; John Wiley & Sons, Inc.,1974)]

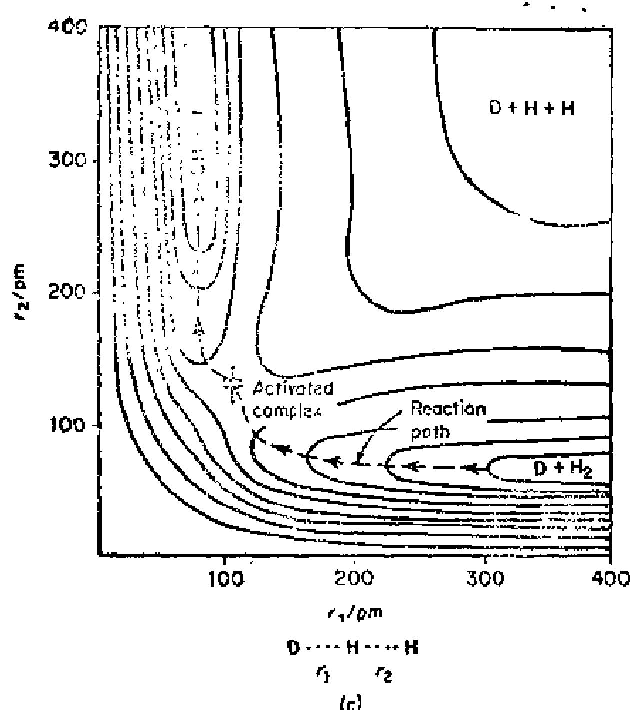


图 15.3 (c)$D+H_2 \rightarrow DH+H$ 势能面的等值线图

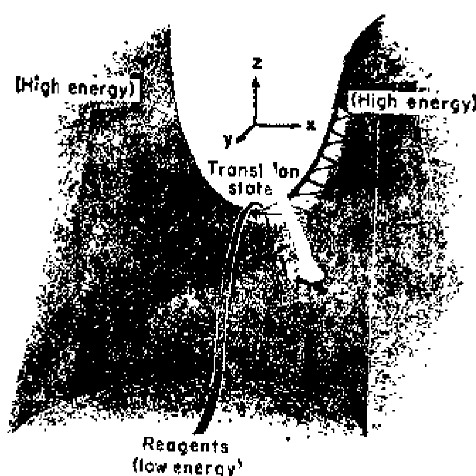


图 15.4 沿反应途径的势能 [JE.Leffler and F.Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*(New york, John Wiley & Sons, Inc., (1963)]

我们可以在势能面上追踪反应途径；它是从反应物一边沿着极小势能等值线到产物一边的那条途径，如果考虑平动能和振动能的变换，反应途径就更像连橇在运行中滑过的途径。这条途径通过一个深谷($D+H_2$)，上升越过一个驼峰，到达活化络合物(D—H—H)的鞍点，然后从隘口的对面下去，进入另一个深谷（DH+H）。反应途径称为*反应坐标*。图15.3(c)是鞍点区域的等值线图。鞍点的高度是38kJ，这就是反应活化能。它在活化络合物的构型，$r_1=r_2=93$pm，的位置上。这个距离比 H_2 正常核间距 74pm 大多了。

如果把势能画成沿反应途径的距离的函数，就得到图15.4。这张图可与图13.10中惯用的*反应剖面图*相比较，后者常用来说明活化能和活化络合物的概念。现在我们能理解在那里画的实际上是体系的势能对沿着反应途径的距离作的图，而反应途径就是最小能量途径。

势能面提供一张化学反应从开始到结束的图。在任何反应中，鞍点上总是有一个特殊的构型。原子的这种构型即活化络合物，在许多方面与普通分子相同，只是它不是平衡构型。活化络合物和它的性质用符号*标记。我们现在可以认为任何反应分两步进行：(1) 反应物合在一起，形成活化络合物；(2) 活化络合物分解成产物。这两个步骤无论如何也定不出明显的界限，况且根据动态观点，反应过程是平稳和连续的。然而，我们可以指定过渡态，那就是沿反应途径的方向势能面的最高区。

15.6 反应速率的活化络合物理论

用活化络合物表示的速率常数定量公式首先广泛用于 Henry Eyring 的工作中。活化络合物理论除了应用于化学反应以外，还应用于多种速率过程，如液体的流动、扩散、介质损耗和高聚物中的内摩擦等。根据(1)反应物和(2)过渡态（在过渡态中，反应物已形成活化络合物）的性质，完全有可能写出反应速率的公式。反应速率是单位时间内，活化络合物越过势垒顶端的数目。它就等于活化络合物的浓度乘以络合物向产物一边移动的平均频率。

如果我们采用普通的统计热力学方程，换言之，我们假定活化络合物的浓度和反应物浓度的比值和平衡比值相同，活化络合物浓度的计算就大为简化。然而，最好再强调一次，活化络合物不是稳定的中间络合物（例如，像催化剂-底物络合物之类），它仅仅是反应物到产物连续过程中的一个阶段。

我们要研究用活化络合物理论来计算气相双分子反应的比速，



$$A+B\rightarrow(AB)^{*}\rightarrow \text{产物}$$

A 和 B 表示反应物分子（未必是原子），$(AB)^*$是活化络合物。假定反应物和活化络合物的行为和理想气体一样。在图15.4（势能对反应坐标作图）中指明了反应途径。山间隘路即山隘任意长度 δ 的狭窄区域定义为活化络合物的存在。能量 ϵ_0^A、ϵ_0^B 和 ϵ_0^* 表示三个物种的零点能，于是，$\Delta\epsilon_0^*=\epsilon_0^*-\epsilon_0^A-\epsilon_0^B$ 就是活化络合物和反应物间的零点能之差。

我们现在假定活化络合物的浓度 C^*(SI 单位，molecules/m^3)可以由方程(12.50) 来计算，用单位体积的分子配分函数 z' 表示，就得到，

$$C^*=C_AC_B\frac{z'_*}{z'_Az'_B}e^{-\Delta\epsilon_0^*/kT} \tag{15.10}$$

式中 $z'_{\ne}$ 是活化络合物的配分函数（单位体积）。注意 $\Delta\epsilon_0^{\ne}$ 是络合物最低能级高出反应物 A＋B 最低能级之和的高度。

根据活化络合物理论，速率常数为 k'_2 的二级反应速率为

$$\frac{-\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}t}=k'_2C_AC_B=\nu^{\ne}C^{\ne} \tag{15.11}$$

$(AB)^{\ne}$ 越过势垒的频率 $\nu^{\ne}$ 等于络合物飞散成产物的频率。当络合物的某一振动变成平动时，它就飞散开，而先前联结络合物的那根键的方向变为分离了的络合物碎片的平动方向。

根据方程(15.10)和(15.11)，我们可以把速率常数写为，

$$k'_2=\nu^{\ne}\frac{z'_{\ne}}{z'_Az'_B}\,\mathrm{e}^{-\Delta\epsilon_0^{\ne}/kT} \tag{15.12}$$

这里，$z'_{\ne}$ 除了它的一个振动自由度变成沿反应坐标的平动外，与正常分子的配分函数完全一样。由方程(12.35)得出的一个振动自由度的配分函数为

$$z_v^{\ne}=(1-\mathrm{e}^{-h\nu^{\ne}/kT})^{-1} \tag{15.13}$$

[零点能这项已包括在方程(15.12)中。]对于沿反应坐标特定的反常振动来说，因为在可察觉反应的任何温度下，络合物的这个“分解振动”，根据假设，一定完全激发，所以我们肯定 $h\nu^{\ne}/kT\ll 1$。这样，如果我们展开

$$\mathrm{e}^{-h\nu^{\ne}/kT}=1-\frac{h\nu^{\ne}}{kT}+\frac{1}{2}\left(\frac{h\nu^{\ne}}{kT}\right)^2-\cdots$$

就可以丢掉 $(h\nu^{\ne}/kT)$ 一次幂后面的各项，于是方程(15.13)变成

$$z_v^{\ne}=\left(\frac{h\nu^{\ne}}{kT}\right)^{-1}=\frac{kT}{h\nu^{\ne}}$$

我们下一步是要从全配分函数 $z'_{\ne}$ 中提取这个特定的 $z_v^{\ne}$，这样，

$$z'_{\ne}=z_v^{\ne}z^{\ne\prime}=\left(\frac{kT}{h\nu^{\ne}}\right)z^{\ne\prime}$$

当我们把上式代入方程(15.12)时，就得到 Eyring 的速率常数公式，

$$k'_2=\frac{kT}{h}\frac{z^{\ne\prime}}{z'_Az'_B}\mathrm{e}^{-\Delta\epsilon_0^{\ne}/kT} \tag{15.14}$$

这就是由活化络合物理论得出的双分子速率常数的理论表示式。可以看出它显然含有与反应物分子和活化络合物性质有关的几项。我们通常根据化学键合的一般知识推导出活化络合物的合理结构，或者在某些情况下，我们可以从计算出的反应势能面得到络合物的结构，然后就能用分子配分函数的一般公式(表 12.3)，根据方程(15.14)和实测或预测的活化能来计算 k'_2。

k'_2 的量纲是 Vt^{-1}[SI 单位，$(\text{molecules/m}^3)^{-1}\text{s}^{-1}$]。以浓度单位表示，

$k_2=Lk'_2$[SI，$(\text{mole/m}^3)^{-1}\text{s}^{-1}$]。

15.7 活化络合物理论的热力学表示式

我们可以用热力学函数代替配分函数来表示活化络合物的性质。如果再研究反应 A＋B→(AB)$^{\ne}$→产物，由于

$$K_c^{\ne}=\frac{c^{\ne}c^{\circ}}{c_Ac_B}\quad 和\quad \nu=\frac{kT}{h}c^{\ne}$$

根据方程(15.11)，我们就可以把速率常数写成

$$k_2=\frac{kT}{h}\left(\frac{1}{c^\circ}\right)K_c^{\neq} \tag{15.15}$$

记着 c° 是标准态浓度，通常为 1moldm^{-3}。我们定义 $\Delta G^{\circ\neq}=-RT\ln K_c^{\neq}$，$\Delta G^{\circ\neq}=\Delta H^{\circ\neq}-T\Delta S^{\circ\neq}$。方程(15.15)变成

$$k_2=\frac{kT}{h}\left(\frac{1}{c^\circ}\right)e^{-\Delta G^{\circ\neq}/RT}=\frac{kT}{h}\left(\frac{1}{c^\circ}\right)e^{\Delta S^{\circ\neq}/R}e^{-\Delta H^{\circ\neq}/RT} \tag{15.16}$$

量 $\Delta G^{\circ\neq}$,$\Delta H^{\circ\neq}$ 和 $\Delta S^{\circ\neq}$ 分别称为 Gibbs 活化自由能、活化焓和活化熵。在这些符号中通常略去上标°,不过必须理解它们的含义。

由方程(15.15)取对数并对 T 微分，很方便地导出速率常数的温度系数，

$$\frac{d\ln k_2}{dT}=\frac{1}{T}+\frac{d\ln K_c^{\neq}}{dT}$$

因为 $K_c^{\neq}$ 是用浓度表示的平衡常数。$d\ln K_c^{\neq}/dT=\Delta U^{\neq}/RT^2$。[请根据方程(8.40) 和 (6.23) 证明之。] 所以，由上式得出，

$$\frac{d\ln k_2}{dT}=\frac{RT+\Delta U^{\neq}}{RT^2}$$

这样，方程(13.32)中的 Arrhenius 活化能是

$$E_a=RT+\Delta U^{\neq} \tag{15.17}$$

根据方程(6.14)，可知 $\Delta U^{\neq}=\Delta H^{\neq}-\Delta(PV)^{\neq}$。在液体和固体体系中，$\Delta(PV)^{\neq}$在常压下是很小的，故可以取

$$E_a\approx\Delta H^{\neq}+RT\ (\text{凝聚体系}) \tag{15.18}$$

至于理想气体的反应，根据方程(6.25)，

$$\Delta H^{\neq}=\Delta U^{\neq}+\Delta\nu^{\neq}RT \tag{15.9}$$

式中 $\Delta\nu^{\neq}$ 是络合物的化学计量系数，(总是等于 1)，减去反应物计量系数之和。这样，根据方程(15.17)和(15.19)，我们有

$$\Delta H^{\neq}=E_a+(\Delta\nu^{\neq}-1)RT \tag{19.20}$$

$K^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\circ\neq}$ 参照的标准态通常取作(1moldm^{-3}，在此条件下，方程(15.16)中的 k_2 对应的单位是$(\text{mol/dm}^3)^{-1}\text{s}^{-1}$。

15.8 活化熵

根据指定温度下的速率常数和实验活化能可以计算实验活化熵。

例 15.7 对于丁二烯的二聚反应，$2C_4H_6\rightarrow C_8H_{12}$(3-乙烯基环己烯)，温度从 440 到 660K 范围内，实验速率常数 $k_2=9.20\times10^6\exp(-99.12\text{kJ}/RT)\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$。试求 600K 时，反应的 $\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta S^{\neq}$。

根据方程(15.16)，以及由方程(15.20)给出的 $\Delta H=E_a-2RT$，

$$k_2=\frac{kT}{hc^\circ}e^{\Delta S^{\neq}/R}e^{-E_a/RT}e^{2RT/RT}$$

在 600K 时，$\Delta H^{\neq}=89.1\text{kJmol}^{-1}$，取 $c^\circ=1\text{moldm}^{-3}$。

$$9.20\times10^6\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}=(1.25\times10^{13}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})e^{\Delta S^{\neq}/R}e^2$$

$$e^{\Delta S^{\neq}/R}=\frac{9.20\times10^{6}}{(1.25\times10^{13})(7.360)}=1.00\times10^{-7}$$

$$\Delta S^{\neq}=-134\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$$

（注意 $\Delta S^{\neq}$ 的值取决于速率常数 k_2 的单位，而它由活化络合物选择的标准态来确定。）

实验活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 是表示过渡态性质的最好指标之一。活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 为正值，这意味着络合物的熵大于反应物的熵、松散键合的络合物熵比紧密键合的络合物熵大。变为活化态的过程多半是熵减过程，这是因为络合物比它各个组分之和更为有序。在双分子反应中，络合物是由两个单独的分子结合而成，平动和转动自由度就会减少，所以 $\Delta S^{\neq}$ 通常为负值。事实上，有时，$\Delta S^{\neq}$ 与整个反应的 $\Delta S^{\neq}$ 区别不大。当类型为 $A+B\rightarrow AB$ 的反应出现这种情况时，这就表明活化络合物 $[AB]^{\neq}$ 的结构与产物分子 AB 的结构相似。以前，认为这类反应是反常的，因为它们的方位因子异常小。随着过渡态理论的出现，这个问题逐渐清楚了，即方位因子小就是络合物形成时，有序性增加的结果，必然也是熵减少的结果。

15.9 化学动态学

刚才我们已经讨论了理论计算反应速率的两种重要方法，碰撞理论和活化络合物理论。这两种方法共同依赖于统计处理反应体系，以得到有关大量反应分子集合体的平均行为的信息。但是，为什么我们不追踪单个分子去察看当它遇到另一个分子时所发生的情况，是反应还是弹开？物理学家借助加速器、云室或泡沫室和粒子检测器首先观察了核和粒子单独反应的动态学。只是到了后来，他们才认识到星球内部是火炉，由于热活化而导致其内部发生核反应。从另一方面而说，化学家则把多年的时间花在研究实验炉中的热反应上，以后他们才开始注视单个分子的碰撞。

要研究分子反应动态学，我们必须有方向和能量都确定的原子源或分子源，还应该知道在平动、转动、振动和电子各自由度间的能量分布。分子反应动态学中的大多数问题牵涉到分子的内部运动及其平动速度（速率和方向）。因此，在分子反应动态学中应用两种主要的实验技术：使用具有确定速度的分子束和使用检测分子间能级变化的精细光谱仪。

15.10 分子束反应

用分子束研究化学反应的实验装置如图 15.5 所示。它有两个束源，（每种反应物一个束源）和一产物检测器。这些都安装在一个大型的高真空室内。这个装置用来研究交叉束反应。然而，在有些情况下，只有一种反应物是取分子束形式，让它截取一个含有弥散状的第二种反应物的区域。最精密的工作要求每一分子束在进入反应区以前，要经速度分析。反应物分子的速度是单独控制的，交叉束相交的方向可以变化。

由分子束实验得到的最有意义的数据是反应产物的角分布。把这些数据绘制成产物流的等值线图，它表示产物流 $P(\theta)$ 随角 θ 的变化。θ 是产物分子的弹道偏离碰撞的那对反应物分子中心连线的角。

图 15.6(a)示出反应 $K+I_2\rightarrow KI+I$ 的结果。在反应中，大多数的 KI 分子是向前散射，

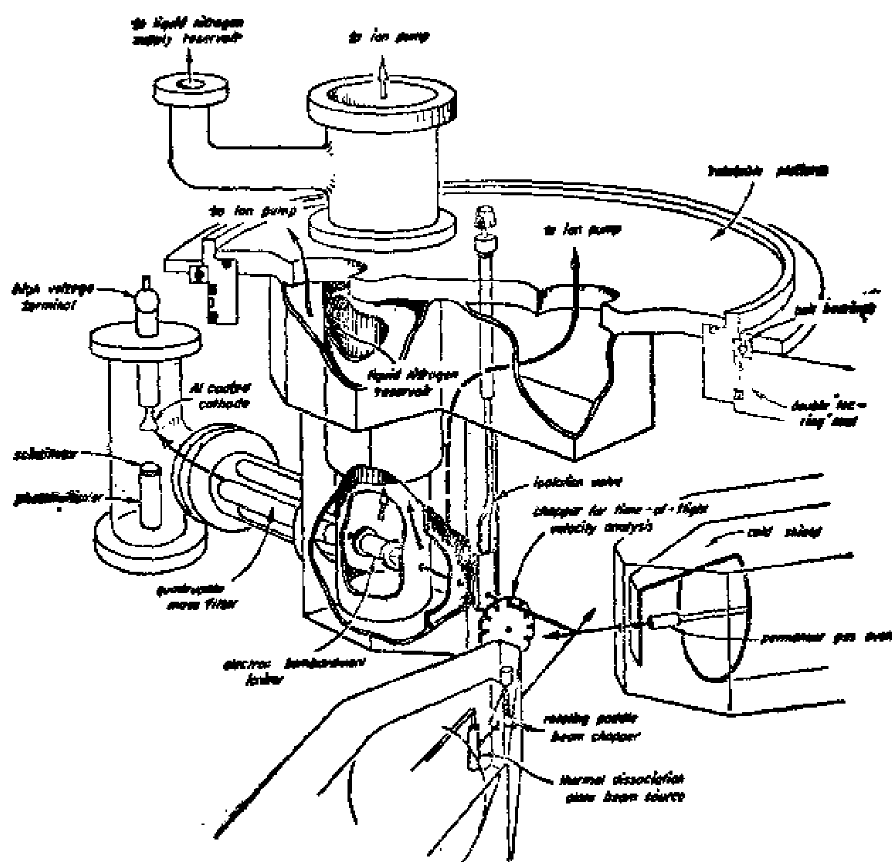


图 15.5 用交叉分子束研究化学反应的装置. [Y.T.Lee, J.D. McDonald, P.R. LeBreton, and D.R.Hersehbach, *Rev.Sci.Inst.*40, 1402(1969)]

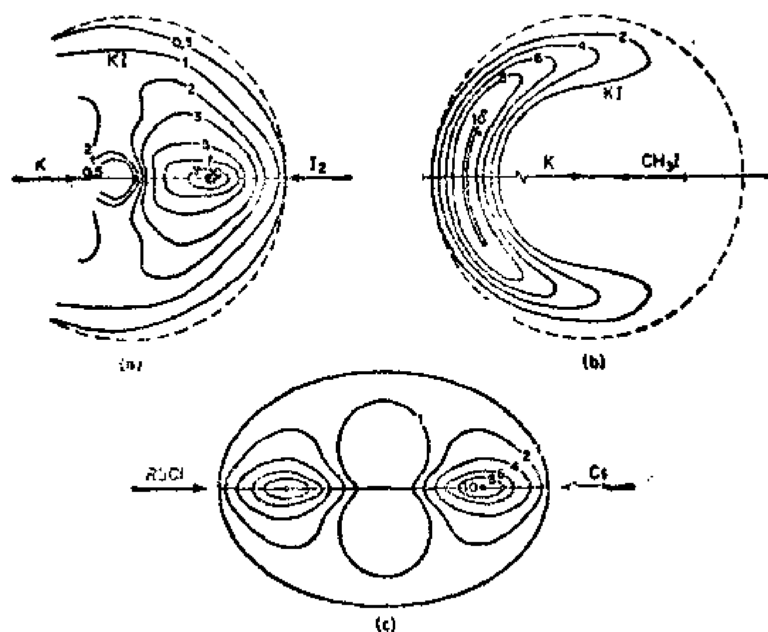


图 15.6 产物流的等值线图,它显示在不同角度捕获产物分子的相对数. (a)由反应 $K+I_2 \to KI+I$ 得来的产物 KI,[R.D. Levine and R.B. Berstein, *Molecular Reaction Dynamics*, (New York, Oxford University Press, 1974)] (b) 来自反应 $K+ICH_3 \to KI+CH_3$ 的产物 KI.[A.M.Rulis and R.B.Bernstein, *J, Chem.Phys*, 57, 5497(1972)](c)由反应 $Cs+RbCl \to CsCl+Rb$ 得到产物 CsCl.[R.D. Levine and R.B.Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*,(New York; Oxford University Press,1974)]

即和K束的方向相同或与K束成的角度θ很小。这类反应称为*剥裂反应*，KI分子的平动能是很小的，因而产物KI的振动能通常相当大。

$K+ICH_3 \rightarrow KI+CH_3$的结果示于图15.6(b)中。这是一个典型的后向或回弹反应，因产物KI向后散射。反应放出的能量大部分转换成回弹KI的平动能。

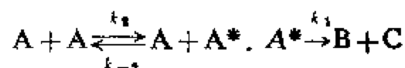
图15.6(c)示出反应$Cs+RbCl \rightarrow CsCl+Rb$的$P(\theta)$的等值线图。我们在这里看到CsCl流分布中，前向—后向大致对称这一结果表明已经形成了络合物RbClCs，它的寿命相当长。然后，络合物沿其对称轴解离。

15.11 单分子反应理论

从1918年到1935年，发现许多气体反应是动力学一级反应，而且显然是简单的单分子分解。这些反应呈现出一个反论：必要的活化能必定来自碰撞过程中转换的动能，但反应频率却与碰撞频率无关。

1922年，F.A.Lindemann说明了活化的碰撞机理是如何导致一级动力学的。研究一个A分子，它按照$A \rightarrow B+C$分解，一级速率公式为$-d[A]/dt=k_{ex}[A]$。在一个充满A的容器中，分子间的碰撞不断地使分子能量再分配，就产生比平均能量高和低的分子，有时分子获得的能量超过活化导致分解所必需的临界值。我们假设活化和分解之间存在一定的时间滞后，活化的分子不立刻分解为碎片，而是以活化状态移动一会儿。有时它会遇到一个能量低的分子，在接着发生的碰撞中，它可能被夺去足够的能量而失活。

这种情况可以表示如下：



$$A+A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} A+A^*,\quad A^* \xrightarrow{k_1} B+C$$

A^*表示活化的分子。k_2是活化的双分子反应速率常数，k_{-2}则是失活的双分子反应速率常数。活化分子的分解是速率常数为k_1的真正的单分子反应。

所谓活化的过程实质上是平动能转化为内部自由度的储藏能，特别是振动自由度的储藏能。仅分子移动快（即它有很高的平动能）这一事实是不能使它分解的。要引起反应，能量必须进入化学键，其中振幅大的振动就会导致键的断裂和重排。而只有在和其他分子或器壁的碰撞中，平动能才能转化成振动能。这种情况就像两辆迅速行驶的汽车，它们的动能不会毁坏它们本身，除非它们碰巧碰撞，汽车整体的动能就转化为部件的内能。

Lindemann理论的要点是内部自由度的活化和随后的分子分解之间有滞后。理由是具有$3N-6$振动自由度的多原子分子能把碰撞的能量集中于大多数的振动自由度，经过一定的时间，足够的能量流入键中，键就破裂并重排。

对于上面的机理，速率公式为：

$$\frac{d[A^*]}{dt}=k_2[A]^2-k_{-2}[A^*][A]-k_1[A^*]$$

$$\frac{-d[A]}{dt}=k_2[A]^2-k_{-2}[A^*][A]$$

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A^*]$$

应用稳态近似法。反应进行很短时间以后，可以设活化分子生成速率等于其消失的速

率，结果，$[A^*]$变化的净速率为零，$d[A^*]/dt=0$。于是，上述第一个方程给出稳态浓度$[A^*]=k_2[A]^2/(k_{-2}[A]+k_1)$。反应速率就是 A^* 分解成 B 和 C 的速率，即

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A^*]=\frac{k_1k_2[A]^2}{k_{-2}[A]+k_1}$$

如果 A^* 分解的速率远远大于其失活的速率，$k_1\gg k_{-2}[A]$，速率就简化成 $[dB]/dt=k_2[A]^2$。这是二级反应公式。

反之，如果 A^* 的失活速率比它的分解速率大得多，$k_{-2}[A]\gg k_1$，那末总速率变为。

$$\frac{d[B]}{dt}=\frac{k_1k_2}{k_{-2}}[A]=k_{ex}[A] \tag{15.21}$$

这是一级公式。因此，很明显，即使用活化的碰撞机理也可得到一级动力学。当活化分子有这样长的寿命，以致在它会成为碎片以前，通常早已经过碰撞而失活时，就是这个结果。

当反应体系中的压力减小时，失活速率 $k_2[A^*][A]$ 必定同样减小。在足够低的压力下，一级动力学的条件总是必然要被破坏，这时 $k_{-2}[A]$就不再远远大于 k_1。所以观测到的一级速率常数在低压时应该下降。

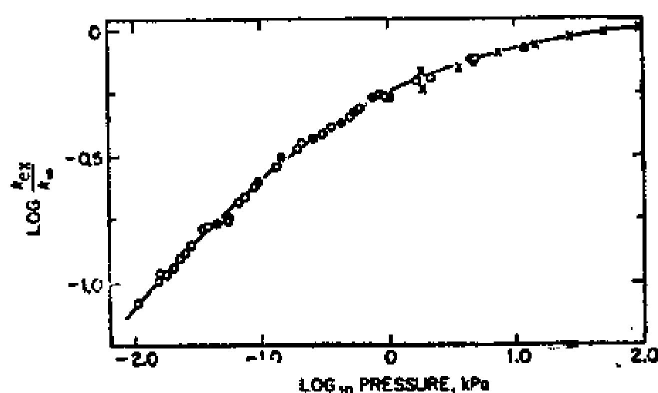
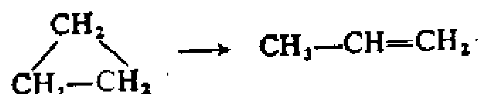


图 15.7　环丙烷异构化的表观一级速率常数 k_{ex} 与压力的关系。$\log k_{ex}/k^\infty$ 对 $\log P$ 作图，其 k_∞ 是 k_{ex} 的高压极限值。[H.O.Pritchard, R.G.Sowden, and A.F.T. Trotman—Dickenson, *Proc, R.Soc, A* 217, 563(1953)]

图 15.7 表明环丙烷在不同压力下热异构化的一级速率常数，



k_{ex} 随着压力的减小而显著下降，这定性地证实了理论的预见。如果在低压下，k_{ex} 的下降只是 A^* 失活几率减小的结果，那末加入足够压力的纯惰性气体，就有可能恢复初始速率。惰性气体的这种作用已经在许多反应中得到证实。

现已确定为单分子过程的一些反应列入表 15.2 中。这些反应的定量理论是当代研究的一个重要领域。

表15.2 气相单分子分解*

反应物	产物	$\log A(s^{-1})$	$E_a(KJmol^{-1})$
$CH_3 \cdot CH_2Cl$	$C_2H_4 + HCl$	14.6	254
$CCl_3 \cdot CH_3$	$CCl_2 = CH_2 + HCl$	12.5	200
叔丁基溴	异丁烯 + HBr	14.0	177
叔丁醇	异丁烯 + H_2O	11.5	228
$ClCOOC_2H_5$	$C_2H_5Cl + CO_2$	10.7	123
$ClCOOCCl_3$	COCl	13.15	174
环丁烷	C_2H_4	15.6	262
全氟环丁烷	C_2F_4	15.95	310
N_2O_4	NO_2	16	54

摘自 S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics* (New York, McGraw-Hill Book Company, 1960).

15.12 溶液中的反应

液态溶液的统计力学远不及气体的那样先进。因此，溶液中反应速率的一般理论也没有气相反应的理论那么完整。然而，有关溶液中反应的实验数据却是大量的，而且有关溶液中反应速率的过程，许多方面都有了透彻的理解。

很多一级反应，如 N_2O_5、Cl_2O 或 CH_2I_2 的分解以及蒎烯的异构化，在气相和溶液中进行的速率大致相同。因此，看来分子不管是和溶剂分子碰撞活化还是在气相中和它同类的其他分子碰撞的活化，其速率总是相同的。

表15.3 溶液中反应的例子

反应	溶剂	Ea $(KJmol^{-1})$	A[方程(15.7)] $(dm^3mol^{-1}s^{-1})$	A计算／A观测
$C_2H_5ONa + CH_3I$	C_2H_5OH	81.6	2.42×10^{11}	0.8
$C_2H_5ONa + C_6H_5CH_2I$	C_2H_5OH	83.3	0.15×10^{11}	14.5
$NH_4CNO \rightarrow (NH_2)_2CO$	H_2O	97.1	42.7×10^{11}	0.1
$CH_2ClCOOH + OH^-$	H_2O	108.4	4.55×10^{11}	0.6
$C_2H_5Br + OH^-$	C_2H_5OH	89.5	4.30×10^{11}	0.9
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	C_6H_6	46.9	2.68×10^{2}	1.9×10^{9}
$CS(NH_2)_2 + CH_3I$	$(CH_3)_2CO$	56.9	3.04×10^{6}	1.2×10^{5}
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$ (蔗糖)	$H_2O(H^+)$	107.9	1.5×10^{15}	1.9×10^{-4}

更值得注意的是许多二级，大概是双分子，反应的速率接近于由气体运动碰撞理论所预言的速率。一些例子在表15.3的最后一列中示出。对于这种一致性的解释似乎如下所述：任何给定的反应物溶质分子必须穿过溶液扩散一段距离以后，才能遇见另一个反应物分子。

因此，这样的偶遇次数就比气相中的少。然而，两个反应物分子一旦相遇，就会被溶剂分子组成的“笼”所包围，使它们互相靠近保持了相当长的时间。这样，在这一对分子之间就可以发生反复碰撞，净结果是溶液中和气相中的有效碰撞次数不会相差很大。

Lyon 和 Levy 在研究偶氮甲烷的光化学分解中，$CH_3-N=N-CH_3 \rightarrow C_2H_6+N_2$，给出溶剂笼存在的巧妙的实验证明。当偶氮甲烷分子吸收一个紫外辐射光量子 $h\nu$ 时，它解离为两个甲基自由基。$CH_3-N=N-CH_3 \xrightarrow{h\nu} 2CH_3+N_2$。该自由基接着结合成乙烷。$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$。当 $CH_3-N=N-CH_3$ 和全氘代同类物 $CD_3-N=N-CD_3$ 的等摩尔混合物在气相被辐照时，生成的乙烷由 CH_3-CH_3，CH_3-CD_3 和 CD_3-CH_3 组成，三者比例大体正是统计期望的比例 1:2:1。当 $CH_3-N=N-CH_3$ 和 $CD_3-N=N-CD_3$ 的混合物在异辛烷溶液中进行光化学分解时，产物乙烷几乎全部都是 CH_3-CH_3 和 CD_3-CD_3。这个实验有力地支持了下面的设想：偶氮甲烷在溶液中第一步光化解离时所形成的两个甲基自由基安全地给予溶剂笼中，所以每个偶氮甲烷分子产生的两个自由基还未来得及扩散开，去偶遇其他偶氮甲烷产生的自由基，就已经互相结合了。

溶液中的其他双分子反应速率和在气相中对应反应的速率有明显的不同，频率因子在 10^9 到 10^{-8} 之间变化。高频率因子对应大的正 $\Delta S^{\neq}$，而低频率因子对应于负的 $\Delta S^{\neq}$。对气相反应中 $\Delta S^{\neq}$ 意义的评论在这里同样适用。结合反应具有低频率因子，是由于活化络合物形成时熵减小。Menschutkin 反应：$(C_2H_5)_3N+C_2H_5I=(C_2H_5)_4NI$ 就是一例。反应的 $\Delta S^{\neq}=160JK^{-1}mol^{-1}$。[在 300K 时，$\Delta S^{\neq}=-160JK^{-1}mol^{-1}$ 和 $\Delta S^{\neq}=0$ 相对应的指前因子之比为多少？]

15.13 扩散控制反应

在气相中，碰撞频率决定了双分子反应速率的上限。如果活化能为零，方位因子为1，那末所有的碰撞都会引起反应。在液体中，反应速率的上限是由反应物分子通过溶液任意运动而彼此第一次偶遇的频率所决定。

1917 年，M. Smoluchowski 提出胶体粒子生长的理论。胶体粒子的生长是通过较小粒子的堆积（较小粒子朝它扩散，在它表面上合为一体）。Peter Debye 应用这个理论来计算溶液中反应第一次偶遇的速率。如果每一次偶遇都导致反应，那么在扩散控制条件下，二级速率常数的极限就是

$$k_2=4\pi d_{AB}L(D_A+D_B) \tag{15.22}$$

D_A 和 D_B 为反应物 A 和 B 的扩散系数(参阅 16.12 节)，d_{AB} 是有效碰撞直径。对于小分子，典型值是 $d_{AB}=5\times10^{-10}m$，$D_A=D_B=10^{-9}m^2s^{-1}$，则 $k_2=4\times10^9dm^3mol^{-1}s^{-1}$。对于气体反应，碰撞频率得出的最大速率常数约为 $k_2=10^{11}dm^3mol^{-1}s^{-1}$。这样，液态溶液中的最快反应是受极限扩散控制，其速率就永远达不到气相的最大速率值。

对于在粘度 η 介质中运动的，半径为 a 的球形粒子，扩散系数 D 可由 Stokes-Einstein 关系式给出，

$$D=kT/6\pi\eta a \tag{15.23}$$

令方程(15.22)中的 $D_A\approx D_B$，$a_A=a_B=d_{AB}/2$，通常这是好的近似。然后使用方程(15.23)以得到

$$k_2 = 8RT/3\eta \tag{15.24}$$

注意这个公式中的碰撞直径已经消去，所以对于这种近似所有扩散控制反应的速率都是相同的，与反应物质无关。

例15.5 在298K时，正己烷的粘度为3.25×10^{-4}kgm^{-1}s^{-1}，如果298K时，碘原子在正己烷溶液中的复合是扩散控制反应，试估算二级速率常数。

当A＝B时，方程(15.24)变成$k_2 = 4RT/3\eta$

$k_2 = (4)(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298\text{K})/3(3.25\times10^{-4}\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1})$

$= 1.01\times10^{7}\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 即 $1.01\times10^{10}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

(实验值 $k_2 = 1.3\times10^{10}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)。

习　题

1. 计算100kPa和200K时，(a) H_2分子间的碰撞频率，(b) H_2+D_2等摩尔混合物中，H_2分子和D_2分子间的碰撞频率。
2. 在$T<800$K时，$2C_2F_4\rightarrow$环-C_4F_8是二级反应，速率常数$k_2 = 10^{11.07} - e^{-12870/T}\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$。$C_2F_4$分子的直径为$5.12\times10^{-10}$m。根据简单硬球碰撞理论计算$k_2$，从而估算725K时的方位因子p。
3. Maxwell速度分布函数$f(c)$在二维空间为$f(c)=(m/kT)\exp(-mc^2/2kT)c$。试把它变换成动能$\epsilon=\frac{1}{2}mc^2$的表示式，$f(\epsilon)=(kT)^{-1}e^{-\epsilon/kT}$；由此证明有$\epsilon>\epsilon_0$的分子分数为$e^{-\epsilon_0/kT}$。
4. $2HI = H_2 + I_2$的活化能E_a为186kJmol^{-1}，已知分子直径$d = 180$pm，分别计算在600K和800K时的二级速率常数，用dm^{3}mol^{-1}s^{-1}表示。
5. 在273K和101325Pa时，CO的自扩散系数$D = 1.75\times10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$，密度$\rho = 1.25\text{kgm}^{-3}$。计算分子的直径。
6. 在高真空室中，压力为10^{-6}Pa，直径为375pm的N_2分子在300K时的平均自由程为多少？
7. 根据活化络合物理论，计算1000K时反应$S + O_2 = SO + O$的速率常数。假定活化络合物是线性的，即S—O—O，其中S—O键长135pm，O—O键长125pm，振动频率为1150，520和1360cm^{-1}。已知实验活化能$E_a = 23.4$kJmol^{-1}，实验$k_2 = 1.76\times10^{7}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$。
8. $CH_3I + (CH_3)_2\cdot N\cdot C_6H_5 \rightarrow [(CH_3)_3\cdot N^+\cdot C_6H_5]I^-$ 已知：

T(K)	298.0	313	333	353
10^5k_2(dm^{3}mol^{-1}s^{-1})	8.39	21.0	77.2	238

计算该反应的$\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$和$\Delta S^{\neq}$，标准态选为1moldm^{-3}。

9. 对于内转动来说，假设$\Delta S^{\neq}=0$，这是一个很好的近似。CH_3—O—N＝O绕O—N键旋转产生的顺-反异构化反应，其速率常数在298K时为$k_1 = 6.95\times10^{5}\text{s}^{-1}$。假定$\Delta S^{\neq}=0$，试计算内转动的势垒高度。
10. 对于分解反应$N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$，已知：

T(K)	298	308	318	328	338
10^5k_1(s^{-1})	1.72	6.65	24.95	75	240

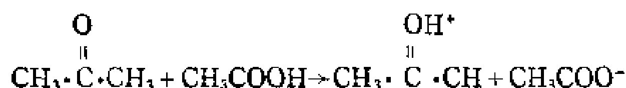
计算325K时，反应的 $\Delta G^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, $\Delta U^{\neq}$, 和 $\Delta H^{\neq}$.

11. 根据方程(15.16)和热力学关系式 $(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V^{\neq}$，可以计算压力对速率常数的影响。对于丙酰胺的碱性水解，在25°C时，静压 10^2MPa 使速率常数比原来增加了1倍。试估算 $\Delta V^{\neq}$，即该反应的活化体积[$V^{\neq} - V$（反应物）]。

12. 360°C时，异丙基氯分解的速率常数比乙基氯分解的大150倍。活化能分别为212.5和241.8kJmol⁻¹。计算这两个反应的 $\Delta S^{\neq}$ 之差值。速率之差都是由活化能这项引起的吗?

13. 肌球蛋白催化ATP水解的速率常数 $k_2 = 1.6 \times 10^{22} e^{-10500/T}$; H_3O^+ 催化时，$k_2 = 2.4 \times 10^9 e^{-10600/T}$。关于酶在这个反应中的工作方式，你能得出什么结论?

14. 如果反应



$$CH_3\cdot\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot CH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3\cdot\overset{OH^+}{\overset{\|}{C}}\cdot CH + CH_3COO^-$$

是扩散控制的。试估算25°C时，在水溶液中该反应的速率。其中水的粘度为 8.937×10^{-4}kgm⁻¹s⁻¹。

15. 假定方程(15.16)和(15.7)得出的反应 A + B→AB 理论速率常数相同，试导出 $\Delta S^{\neq}$ 的表示式。如果A和B的摩尔质量分别为60和80gmol⁻¹，试求1000K对，该反应的 $\Delta S^{\neq}$ 值。

16. 表12.3中给出了配分函数的典型值。对于下列各种反应，试估算方程(15.14)中的指前因子。

(a) $X + X \rightarrow (XX)^{\neq}$　　(b) $X + X_2 \rightarrow (X\text{—}X\text{—}X)^{\neq}$

(c) $X + X_2 \rightarrow (X\text{—}X)^{\neq}$ （下方连 X）　　(d) $X_2 + X_2 \rightarrow (X_2^{\neq})_2$，线性和非线性。

17. 证明一个气体分子未经碰撞可以运行距离 l 的几率为 $p = e^{-l/\lambda}$，式中 λ 是平均自由程。试计算在300K时，压力分别为 10^{-3}, 1.0, 10^3 和 10^5Pa 下，N_2 气体分子运行 $l = 1.0\mu m$ 的几率 p。

18. 证明在三维空间中，动能大于 ϵ^* 的气体分子的分数为

$$N(\epsilon^*)/N_0 = 2(\epsilon^*/\pi kT)^{1/2} e^{-\epsilon^*/kT} + 1 - \mathrm{erf}(\epsilon^*/kT)^{1/2}$$

计算500K时，Br_2 的这个分数，已知 ϵ^* 分别等于10kJmol⁻¹和100kJmol⁻¹。把所得的结果同二维空间中的答案（习题3）进行比较。对于氯，又得到什么结果呢?

19. 均匀气相反应环丙烷→丙烯分别由HBr和 BCl_3 催化。二级速率常数 k_2(dm³mol⁻¹s⁻¹)如下:

T(K)	650	685	715	740
HBr—k_2	0.0272	0.126	0.417	1.05
BCl_3—k_2	0.624	1.71	3.75	6.67

计算反应的 $\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta S^{\neq}$ 以及评论与催化机理的关系。

[R.J.Johnson and V.R.Stimson, *Aust.J.Chem*, 28, 477(1975).]

20. 在13.11节中，Lindermann单分子气体反应的理论预言：在低压范围，准一级速率常数 k_{ex} 从高压极限值 k_∞ 开始下降。证明 $k_{ex} = k_\infty/2$ 时，反应物浓度[A]为 $[A]_{\frac{1}{2}} = k_\infty/k_2$。在473K时，异构化反应 $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ 的 $k_{ex} = 63 \times 10^{-6}s^{-1}$。在2.67kPa下，$k_{ex}$ 已降到该值的一半。计算 k_2。

21. 在习题20的反应中，温度关系给出活化能 $E_a = 161$kJmol⁻¹。根据理论，这是A变为A*，碰撞活化的临界能。已知分子直径为400pm。试根据硬球碰撞理论计算速率常数 k_2。把所得的结果同习题20中的答案比较，并讨论有什么不同?

第16章　电化学——溶液中的离子

1813 年 Michael Faraday，一个 22 岁的装订工学徒，进入伦敦的皇家学院给 Humphry Davy 当实验助手．Faraday 起先跟着 Davy 而后独自地对电分解酸、碱和盐的溶液作了详细的实验．在科学史学家 William Whewell 的帮助下，他为他的电化学研究创造了一组完整的词汇：电极、电解、离子、阴离子和阳离子．离子一词来自于希腊语 *wanderer*．阳离子定义为正离子；它们通过电解溶液移向阴极（来自希腊语 *down road*）．阴离子是负电荷离子：它们移向阳极（*up road*）

16.1　电化学当量——Faraday定律

Faraday 发现在反应中的电极上一定量的电荷 Q 总是与一个固定的等量的化学变化 Δn 相联系的．因此有

$$\frac{\Delta m}{M} = \Delta n = \frac{Q}{|z|F} = \frac{It}{|z|F} \tag{16.1}$$

电量 Q **等于电流** I 与它通过溶液的时间 t 的乘积 $Q=It$．在电极上反应的离子的电荷数的绝对量为 $|z|$．比例因子 $F=96485\text{Cmol}^{-1}$ 现在叫做 *Faraday* 常数．它是 1 摩尔单电荷离子所携带的以库仑表示的电荷数量．电荷的基本单位即一个质子的电量为 $e=1.60\times10^{-19}$C．因此，$F=Le$，这里 L 为 Avogadro 常数．

对电解池中化学反应进行程度的测量提供了一种测量通过电解池的电荷量的方法．一种测量电量 $Q=It$ 的装置叫做库仑计．如银库仑计，它利用的是硝酸银水溶液中的铂电极．在通过一定量电流后，测定阴极上所增加的质量．阴极上的反应为 $Ag^+ + e = Ag$．由式(16.1)，当每 faraday 电量通过库仑计时，有 1 摩尔银 0.107870kg 沉积在阴极上．这样 1 库仑电荷(1C)等于 $0.107870/96485 = 1.1180\times10^{-6}$kg 银．必须注意库仑计测量的是通过的总电量．电流 I 在测量时间 t 内有可能变化，故库仑计测量所得的量 $Q=\int_0^t I dt'$．

例16.1　$ZnSO_4$ 溶液以恒电流 0.750 A 电解30.0 min，电极为铂电极．这过程中阴极上析出 0.352gZn．电解过程中观察到有 H_2 气泡离开阴极．求在 STP 下产生多少体积 H_2？

若通过电池的所有电荷都使 Zn^{2+} 离子折出，则由公式(16.1)，

$$\Delta m = M\Delta n = MIt/|z|F = \frac{(65.38\times10^{-3}\text{kgmol}^{-1})(0.750\text{A})(1800\text{s})}{|2|(96485\text{Cmol}^{-1})}$$

$$= 4.57\times10^{-4}\text{kg}$$

因而 Zn 的析出为 $3.52/4.57=0.770$，剩余电荷导致 H_2 的放出 H_2 的量为

$$\Delta n = \frac{(0.230)(0.750\text{A})(1800\text{s})}{96485\text{Cmol}^{-1}} = 0.00322\text{mol}$$

或

$$V = \Delta nRT/P = \frac{(0.00322\text{mol})(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(273\text{K})}{101.3\times10^3\text{Pa}} = 72.1\times10^{-6}\text{m}^3$$

16.2 溶液的电导率

电化学的一个首要理论问题就是了解电解质溶液是如何导电的。

大家都知道，金属导体服从 Ohm 定律：

$$I=\frac{\Delta\Phi}{\mathscr{R}} \tag{16.2}$$

这里 I 为电流(SI 单位中为安培)，$\Delta\Phi$ 为导体末端之间的电位差(SI 单位中为伏)，比例常数 $\mathscr{R}$ 叫做电阻(SI 单位中为欧姆 Ω)。电阻与导体的尺寸大小有关。对于一个有均匀横截面的导体来说：

$$\mathscr{R}=\frac{\rho l}{A} \tag{16.3}$$

其中 l 为长度，A 为横截面的面积，ρ 称为电阻率。电阻的倒数称为电导，而电阻率的倒数称为电导率 κ。既然 $\Delta\Phi=El$，E 为电场强度，则由式(16.1)和(16.3)可得：

$$I/A=\kappa E \tag{16.4}$$

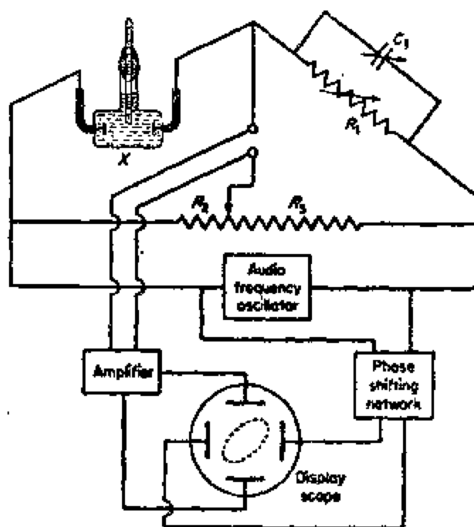


图 16.1 用于测量电解质电导的 Wheatstone 交流电桥

溶液的电导率可用一个交流电桥 (a-c) 测量，如图 16.1 所示。交流电的频率在声频范围内即 1000～4000 Hz，这样，电流的方向就可以变化足够快以至于可以消除电荷在电极上的积累（极化）。电桥的平衡点用阴极示波器确定。图中 16.1 还给出了一个典型的电导率池 X。

当我们得到可靠的电导率数据时，可以明显看出电解质溶液服从欧姆定律。电导率与电位差无关。所有的电导率理论必须解释这样的事实：电解质随时可以导电，且它的这种能力与所施加的电场无关。从这一点来看，Grotthuss 1805 年提出的独创性理论是不能接受的。他假定电解质分子是极性的，具有正和负两端。施加的电场使它们排成行。然后电场使在行末端的分子解离，这样自由离子就形成了且在电极上放电。尽管 Grotthuss 理论有缺点，但它在解释观察到的电导率时强调溶液中必须有自由离子这一点还是有价值的。在一些例子中的确发生具有 Grotthuss 机理相似特点的机理(图16.5)。1857 年，Clausius 提出电解质中未解离的分子间特别强烈的碰撞以一种平衡的方式维持一小部分离子的存在。认为这些离子是对观察的电导率的供献。

16.3 摩尔电导

1869～1880 年，Friedrich Kohlrausch 和他的同事发表一系列许多有关电导率的详细研究的结果。在一个温度、压力和浓度范围内测量了电导率。这一艰苦的工作的特点就是用作溶剂的水进行了深度纯化。在 42 次真空中的连续蒸馏后，他们得到了 $\kappa=4.3\times$

$10^{-6}\Omega^{-1}m^{-1}$(18℃)的电导水。普通蒸馏水由于存在与空气中的二氧化碳的平衡，电导率大约为 $70\times10^{-6}\Omega^{-1}m^{-1}$。

为了消除电导率中的浓度因素，能够取得一个共同的浓度标准，我们定义摩尔电导率为：

$$\Lambda=\frac{\kappa}{c} \tag{16.5}$$

（注意摩尔电导率不是每摩尔中的电导率，而是每单位浓度的电导率。）V 的 SI 单位为 $\Omega^{-1}m^{-1}/mol\ m^{-3}=\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$。图 16.2 给出了一些 Λ 值。

根据电导率，电解质可以划分为两大类。一类为强电解质，包括大多数盐和一些像盐酸、硝酸和硫酸这样的酸，它们有高的摩尔电导率且随着不断稀释仅适度增大。另一类为弱电解质，包括乙酸和其他有机酸及氨水，它们在高浓度时的摩尔电导率相当低，但随着不断稀释其值急剧增大。

外推到零浓度的 Λ 值称为无限稀释时的摩尔电导 Λ。对于强电解质外推很容易做到，但对弱电解质，由于在很稀时急剧增加，实验测量变得不确定，外推就不能精确做到。强电解质的数据可以很好地表达成如下的经验式：

$$\Lambda=\Lambda_0-\kappa_c c^{1/2} \tag{16.6}$$

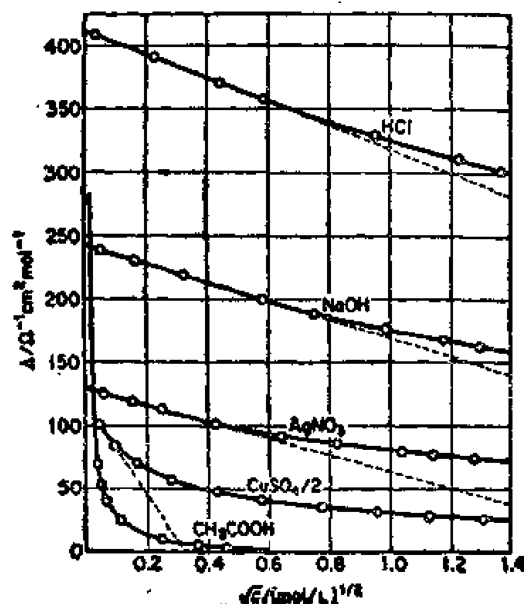


图 16.2　298.15 K 时一些电解质水溶液的摩尔电导 Λ 与浓度平方根的关系

其中 k_c 为实验常数。图 16.2 中的虚线代表了这一方程。

例 16.2　25℃时含 $50.0gL^{-1}$ $CuSO_4\cdot5H_2O$ 的水溶液的电导率为多少？

溶液的浓度为 $c=50.0\,gL^{-1}/249.7\,gmol^{-1}=0.200\,mol\,L^{-1}$。由图 16.2 对 $CuSO_4/2$，$c=0.400mol\,L^{-1}$，$\sqrt{c}=0.632(molL^{-1})^{1/2}$，$\Lambda=0.0030\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$，由式(16.5)可得 $\kappa=\Lambda c=(0.00380\Omega^{-1}m^2mol^{-1})(0.400\times10^3molm^{-3})=1.52\Omega^{-1}m^{-1}$

Kohlrausch 发现具有一个相同离子的盐对之间的 Λ_0 的差值总是近似常数。如 298K 以 $\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$ 为单位时

	Λ_0		Λ_0		Λ_0
NaCl	0.01281	$NaNO_3$	0.01230	NaOH	0.02465
KCl	0.01498	KNO_3	0.01455	KOH	0.02710
	0.00217		0.00225		0.00245

不管阴离子是什么，钾盐和钠盐的 Λ_0 值之间的差值近似为一常数。这种行为可以解释为 Λ_0 为两个独立项之和而这两个独立项分别为阴离子和阳离子有关。对于一个电解质溶液若解离出 ν^+ 个阳离子和 ν^- 个阴离子：

$$\Lambda_0=\nu^+\Lambda_0^++\nu^-\Lambda_0^- \tag{16.7}$$

其中 Λ_0^+ 和 Λ_0^- 为无限稀释时的摩尔离子电导率。这就是 Kohlrausch 的离子独立运动定律。

利用这一定律我们就可能从弱电解质的盐类（此时该种盐类为强电解质）求得弱电解质如有机酸的 Λ_0 值(298 K)

$$\Lambda_0(HAC)=\Lambda_0(NaAC)+\Lambda_0(HCl)-\Lambda_0(NaCl)$$
$$=0.0091+0.0425-0.0128=0.0388\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$$

16.4 Arrhenius 电离理论

1882～1886 年 Julius Thomsen 发表了有关酸碱中和焓的数据．他发现在稀溶液中以强碱中和强酸的 ΔH 总是接近于一致，298K 时大约为每当量 57.7kJ．弱酸和碱间的中和热要低些，确实，用强碱中和弱酸时，其中和焓表现出与其酸的强度成比例。

这些结果和可得到的电导率数据使 Svante Arrhenius 在 1887 年提出了一个关于电解质溶液行为的新理论．他认为在未解离的溶质分子和由电离作用产生的离子间存在一个平衡．强酸和强碱几乎完全电离，故每一强酸和强碱间的反应都相当于 $H^++OH^-=H_2O$，这样就对恒定的中和焓 ΔH 作出了解释。

就在 Arrhenius 研究这一理论时，Van't Hoff 的溶液渗透压的论文发表。他的结果给 Arrhenius 的想法提供了强有力的支持．Van't Hoff 发现非电解质的稀溶液的渗透压符合方程 $\Pi=cRT$．电解质的渗透压总高于这一方程所给出的值，通常为 2,3 或一个更大的值，故一个修正的方程可以写成：

$$\Pi=icRT \tag{16.8}$$

对强电解质来说 Van't Hoff “i 因子”接近于一个溶质分子按照 Arrhenius 理论解离所形成的离子数目．对 NaCl,KCl 和其他 1-1 价电解质，$i=2$；对 $BaCl_2$,K_2SO_4，和其它 1-2 价物种，$i=3$；对 $LaCl_3$，$i=4$。

1887 年 4 月 13 日，Arrhenius 在给 Van't Hoff 的信中写到：

> Clausius 假设只有极小部分溶解的电解质解离，所有其他物理学家和化学家都承认了这一假设．但就我所能理解的来说，做出这一假设的唯一理由就是这样的低温对解离作用的强烈阻碍，而没有提出与此相反的任何实际事实……在极端稀的溶液中所有盐的分子都完全解离．由这一点出发，解离度可以方便地由所测溶液的当量电导率对无限稀释时的当量电导率的比值得到。

因而 Arrhenius 将电离度 α 写成：

$$\alpha=\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \tag{16.9}$$

16.5 溶剂的高介电常数促进离子的分离

从 Arrhenius 和 Ostwald 年代起我们就已经认识到结晶盐类是由有规则排列的离子形成的，故毫无疑问它们溶解时将有分子的离子解离。溶解过程只是使离子相互分开．在一介电常数为 ϵ_r 的介质中两个相距 r 的离子 Q_1 和 Q_2 间的静电力的大小可由 Coulomb 定律给出：

$$F=\frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \tag{16.10}$$

在水溶液中水的高介电常数，298 K 时为 $\epsilon_r=78.5$ 将有利于相反电荷的分离。我们来比较一下分别在水中和真空中将两个离子如 Na^+ 和 Cl^-，从 200pm（晶体中距离）分开至 2000pm（0.1 摩尔浓度溶液中的平均距离）所需的能量。将离子分开距离 dr 所作的微小功为 $dw=-Fdr$，它等于位能的变化 dE_p。故将一对离子从 r_1 分开至 r_2 的 ΔE_p 为：

$$\Delta E_p=-\int_{r_1}^{r_2}F\mathrm{d}r=\frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right) \tag{16.11}$$

由 $Q_1=-Q_2=1.602\times10^{-19}$C，真空介电常数，$\epsilon_0=8.854\times10^{-12}C^2J^{-1}m^{-1}$ 及所给出的 r_1，r_2 可得 $\Delta E_p=1.038\times10^{-18}/\epsilon_r$J。分开1摩尔离子对所需能量为 $L\Delta E_p$，故真空中（$\epsilon_r=1$）分开离子所需能量为 625 KJmol^{-1}，而在 298 K 的水中（$\epsilon_r=78.5$）仅需 8KJmol^{-1}。至此我们从量的角度上看到了水的高介电常数是多大地促进了离子的分离。

16.6 迁移数和淌度

由溶液中一种给定离子 j 所传递的电流与总电流的分数叫做该离子的迁移数 t_j。在单位强度的电场方向上 j 离子的平均速度称为该离子的淌度 u_j。若 Λ_j 为 j 离子的摩尔离子电导率，由 Kohlrausch 公式(16.7)，无限稀释时阳离子和阴离子的迁移数 t_0^+ 和 t_0^- 可以写为：

$$t_0^+=\frac{\Lambda_0^+}{\Lambda_0},\quad t_0^-=\frac{\Lambda_0^-}{\Lambda_0},\quad t_j=\frac{\Lambda_j}{\Lambda_0} \tag{16.12}$$

必须强调的是 Λ_j 与浓度和溶液中存在的其他离子的特性有关。只有无限稀溶液的极限情况下 Λ_j 才变得与 Kohlrausch 定律[式 (16.7)]中所述的一样反映单独离子的性质。

电流 I 可以由几种不同的离子传输，这些离子的淌度记为 u_j，电荷记为 z_je 单位体积内的数目记为 $C_j=N_j/V$。那末溶液的电导率就是不同离子的贡献的总和。由式(16.4)可得：

$$\kappa=\Sigma\kappa_j=\Sigma C_j|z_je|u_j \tag{16.13}$$

因为不管是正离子沿着电场梯度的方向，还是负离子逆着电场梯度的方向传输电流，电流 I 总是同一方向的，所以在电导率的表式中出现的离子电荷的绝对值 $|z_je|$ 项。我们注意到式(16.13)中电导率由运动电荷的浓度和这些电荷的淌度决定。

既然 $C_j=Lc_j$，由式(16.5)和(16.13)：

$$\Lambda_j=\frac{\kappa_j}{c_j}=\frac{C_j}{c_j}|z_je|u_j=L|z_je|u_j$$

$$\Lambda_j=t_j\Lambda=F|z_j|u_j \tag{16.14}$$

对溶液中的每一离子这一关系均适用。若我们知道离子的迁移数 t_j，我们就可以从溶液的摩尔电导率计算它的淌度 u_j。

16.7 迁移数的测量——Hittorf 方法

Hittorf 法测量迁移数的基础是电流通过电解质后会引起电极附近的浓度改变。图 16.3(a)绘出了典型的 Hittorf 实验装置。图 16.3(b)通过将电解槽划分成三个部分来说此法的原理。(i) 中图示了通电前的离子情况，每一+或－号代表了一个法拉第的相应离子。在这个例子中，我们假设离子具有相等的电荷数，正离子的淌度是负离子淌度的三倍，$u_+=3u_-$。有 4 F 电荷通过电解槽。因而，在阳极有 4 当量的负离子放电，在阴极有 4 当量

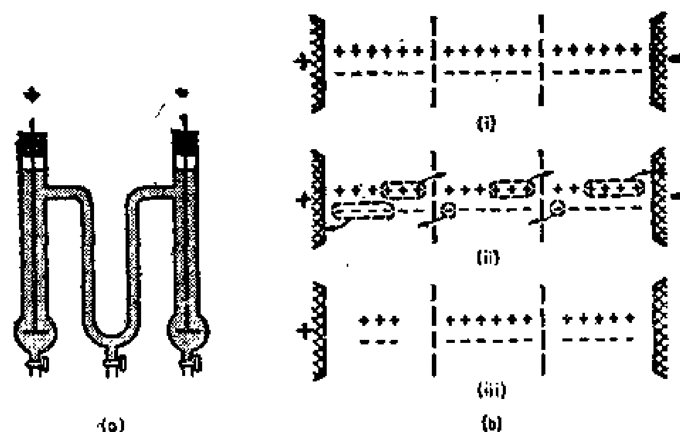


图 16.3 (a) Hittorf 电解槽 (b) 测量迁移数的Hittorf 的法的原理：(i) 通电前的离子分布情况；(ii) 通过 $3F$ 电荷的效果；(iii) 最后的离子分布情况

的正离子放电。4 法拉第电荷必须通过电解溶液中垂直电流流向的任何界面。由于正离子移动速度比负离子快 3 倍，故正离子将从左到右传输 $3F$ 电荷通过界面而另外 $1F$ 电荷将由负电荷从右到左传输。图 16.3(b)的第(ii)部分描述了这种传输情况。第 (iii) 部分给出的是离子在电极放电以后的溶液的最后情况。在阳极部分当量数的变化为 $\Delta n_a=6-3=3$；而在阴极部分为 $\Delta n_c=6-5=1$。这两个浓度变化的比例与离子淌度的比例相同：$\Delta n_a/\Delta n_c=u_+/u_-=3$。

假定通过电解槽的电量 Q 可以用串联的库仑计测量。若电极是惰性的，则 Q/z_+F 摩尔阳离子在阴极上放电，在阳极上将有 $Q/|z_-|F$ 摩尔阴离子放电。阴极部分的溶质的净损失为：

$$\Delta n_c=\frac{Q}{z_+F}-t_+\frac{Q}{z_+F}=\frac{Q}{z_+F}(1-t^+)=\frac{Qt_-}{z_+F}$$

故
$$t_-=\frac{\Delta n_c}{Q|z_+|F},\quad t_+=\frac{\Delta n_a}{Q|z_-|F} \text{ 和 } \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c}=\frac{t_+z_+}{t_-|z_-|} \tag{16.15}$$

其中 Δn_a 为阳极部分溶质的净损失。由于 $t_++t_-=1$，故从每个部分测量都可以求得两个迁移数，但两个部分的分析可用于验证结果。

例 16.3 浓度为 4.000 摩尔浓度的 $FeCl_3$ 溶液在以铂做电极的 Hittorf 装置中电解。阴极反应为 $Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$。电解后，阴极部分含 $FeCl_3$ 和 $FeCl_2$ 分别为 3.150 和 1.000 摩尔浓度，求 Fe^{3+} 的迁移数为多少？

由于最后的阴极溶液含 Fe^{2+} 1.0001 摩尔浓度，故阴极室 1kg 水中有 1 法拉第电量通过电解池。迁移进阴极部分的 Fe^{3+} 为 1kg 水中 $3.150+1.000-4.000=0.150$ mol。因为 $z_+=3$，所以每 mol Fe^{3+} 离子传输 $3F$ 电量到阴极室。故 $t_+=0.45/1.00=0.45$。

16.8 迁移数的测量——界面移动法

图 16.4所示的是用来跟踪两液体溶液间移动界面的典型装置。所研究的电解质溶液，CA，加入装置的上层而下层为一含有相同阴离子的盐溶液，C′A，且它的阳离子的淌度要

比 C^+ 离子的淌度小得多．例如 KCl 溶液可以加在一层 $CdCl_2$ 溶液上面．Cd^{2+}的淌度就比 K^+ 低得多．电流通过电解池时，A^- 离子移向阳极而 C^+ 和 C'^+ 离子移向阴极．由于移动很慢的 C'^+ 决不会超过 C^+ 离子，故在两溶液之间可以保持有一个明显的界面；这些移动的 C'^+ 离子不会落后得很远，这是因为若这些离子开始落后时，界面后的溶液就会变得很稀，这样较高的电阻和因而形成的较大的电位降就会加快离子运动速度．甚至对于 KCl 和 $CdCl_2$ 这样的无色溶液，它们具有不同的折射率也可以看到一个明显的界面．

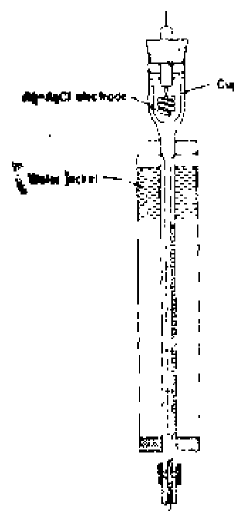


图16.4 界面移动法测量迁移数的电解池〔引自 *Experiments in Physical Chemistry* by D.P.Shoemaker and C.W. Garland. Copyright 1967 McGraw-Hill. Used With permission of McGraw-Hill Book Company.〕

假定传输 Q 库仑电荷界面移动的距离为 x．那么传输电荷的法拉第数为 Q/F，而正离子传输的为 t_+Q/F．每单位体积溶液中正电荷的法拉第数为 cz_+，其中 c 是电解质 CA 的浓度．故通过 Q 库仑电荷时界面所扫过的溶液体积是 t_+Q/Fcz_+．若试管的横截面为 A，则 $xA=t_+Q/Fcz_+$，或

$$t_+=\frac{FxAcz_+}{Q} \tag{16.16}$$

16.9 迁移数实验的结果

表 16.1 总结了一些测得的迁移数．由这些数值，用式(16.12)就可以计算无限稀释时的摩尔离子电导率，表 16.2 给出了一些计算值．应用 Kohlrausch 法则，式(16.7)，由这些数值可以计算得到一系列不同电解质的摩尔电导率 Λ_0．例如，$\Lambda_0(BaCl_2)$为$[127.28+2(76.34)]\times10^{-4}=276.96\times10^{-4}\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$．

表 16.1 298K 时不同浓度电解质水溶液中阳离子的迁移数

c (mol dm^{-3})	$AgNO_3$	$\frac{1}{2}BaCl_2$	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	$\frac{1}{3}LaCl_3$	HCl
0.01	0.4648	0.4400	0.3289	0.3918	0.4902	0.5084	0.4625	0.8251
0.05	0.4664	0.4317	0.3211	0.3876	0.4899	0.5093	0.4482	0.8292
0.10	0.4682	0.4253	0.1368	0.3854	0.4898	0.5103	0.4375	0.8314
0.50	—	0.3986	0.300	—	0.4888	—	0.3958	—
1.00	—	0.3792	0.287	—	0.4882	—	—	—

观察到迁移数不是离子本身的迁移数而是其水合离子的迁移数．由式(16.4)应用摩尔电导率数据可以计算离子淌度．表 16.3 给出了一些计算结果．水合作用对离子淌度的效应在 Li^+,Na^+ 和 K^+ 的一组数值中可以看出．虽然 Li^+ 是最小的裸露碱金属离子，但它的离子淌度最低，即它在溶液中运动遇到的阻力最大．这种阻力部分是由于受小离子强电场力束缚而紧紧包围在该离子周围的水分子层所致*．

* B.E.Conway，在其专著 *Ionic Hydration*(New York，Academic Press，1981)一书中对离子水合作用这一重要课题作了详细的阐述．

表 16.2 298.15K 无限稀释时的摩尔离子电导率 Λ_0

阳离子	$10^4\Lambda_0^+$ ($\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$)	阴离子	$10^4\Lambda_0^-$ ($\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$)
H^+	349.82	OH^-	198.0
Li^+	38.69	Cl^-	76.34
Na^+	50.11	Br^-	78.4
K^+	73.52	I^-	76.8
NH_4^+	73.4	NO	71.44
Ag^+	61.92	CH_3COO^-	40.9
Ca^{2+}	119.0	ClO_4^-	68.0
Ba^{2+}	127.28	SO_4^{2-}	159.6
Mg^{2+}	106.12		
La^{3+}	208.8		

表 16.3 298.15K 时水溶液中的离子淌度

阳离子	淌度 ($m^2s^{-1}V^{-1}$)	阴离子	淌度 ($m^2s^{-1}V^{-1}$)
H^+	36.30×10^{-8}	OH^-	20.52×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}	SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}	Cl^-	7.91×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}	NO_3^-	7.40×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}	HCO_3^-	4.61×10^{-8}

作为一个水合离子的大小差别的直接结果，一般 K^+ 离子比 Na^+ 离子更容易透过生物细胞中的细胞膜。故细胞有一个特征就是细胞内的 K^+ 浓度比细胞外要高，而对 Na^+ 情况就会相反。这种离子浓度的梯度导致了细胞膜两边的电位差。许多重要的生理机理的基础就是离子水合作用以及水合作用影响离子淌度的方式。

例 16.4 0.1 $moldm^{-3}$ 的 LiCl 溶液中，Li^+ 离子的迁移数为 0.318，淌度为 $u^+=4.01\times10^{-8}m V^{-1}s^{-1}$。求 Cl^- 离子的淌度和 $E=100Vm^{-1}$ 的电场中迁移速度。

$u_-/u_+=t_-/t_+=(1-t_+)/t_+=0.682/0.318$。故 $u(Cl^-)=(0.682/0.318)\times(4.01\times10^{-8})=8.60\times10^{-8}m^2V^{-1}s^{-1}$。$Cl^-$ 的迁移速度 $\nu(Cl^-)=u(Cl^-)\times E=8.60\times10^{-6}ms^{-1}$。

16.10 水的电解

在纯水和水溶液中，水作为两性物质，其解离方式为 $2H_2O\rightarrow H_3O^++OH^-$。由式(10.25)可得水的解离常数为：

$$K_a = \frac{a_{H^+}a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}\frac{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}}{\gamma_{H_2O}} \tag{16.17}$$

这里$[H^+]$等实际上为相对于标准态 c° 而言的浓度（第160页），但我们省略了 c°。虽然我们知道氢离子几乎总是 H_3O^+，但为方便起见我们还是把它写为 H^+。

对于一个压力为 P° 的纯凝聚相，$a=1$，故式(16.17)变化：

$$K_w \equiv K_a a_{H_2O} = a_{H^+}a_{OH^-} = \gamma_{H^+}[H^+]\gamma_{OH^-}[OH^-] \tag{16.18}$$

将水的浓度$[H_2O]$记为 c_w 其在 298K 时为 $55.3 mol\ dm^{-3}$。那末，若解离的分数为 α，则 $[H^+]=[OH^-]=\alpha c_w$，由式(16.18)给出：

$$K_w = \alpha^2 c_w^2 \gamma_{H^+}\gamma_{OH^-} \tag{16.19}$$

纯水中 H^+ 和 OH^- 浓度非常低，故 γ_{H^+} 和 γ_{OH^-} 为 1；则式(16.19) 成为：

$$K_w = [H^+][OH^-] = \alpha^2 c_w^2 \tag{16.20}$$

由高纯水的电导率测量结果可以计算 K_w 值，298K 时，$\kappa(H_2O)=5.50\times10^{-6}\Omega^{-1}m^{-1}$。故

$$\Lambda = \frac{5.50\times10^{-6}(\Omega^{-1}m^{-1})}{55.3\times10^3(mol m^{-3})} = 0.995\times10^{-10}\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$$

假设水的 Λ_0 值可以由离子独立淌度原理计算得到：

$$\Lambda_0(H_2O) = \Lambda_0(H^+) + \Lambda_0(OH^-) = (349.8+198.0)10^{-4}\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$$
$$= 547.8\times10^{-4}\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$$

因此，由式(16.9)可得，$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 = 0.995\times10^{-10}/547.8\times10^{-4} = 1.82\times10^{-9}$

故 $K_w = \alpha^2 c_w^2 = (3.30\times10^{-18})(3.06\times10^9) = 1.01\times10^{-8}(mol m^{-3})^2$

$= 1.01\times10^{-14}(mol dm^{-3})^2$

298K 时纯水中的离子浓度为

$$[H^+]=[OH^-]=K_w^{1/2}=1.01\times10^{-7}mol dm^{-3}$$

16.11 氢离子和氢氧根离子的淌度

表 16.3 表明除两个例外，水溶液中的离子淌度在数量级中没有差别，都约为 6×

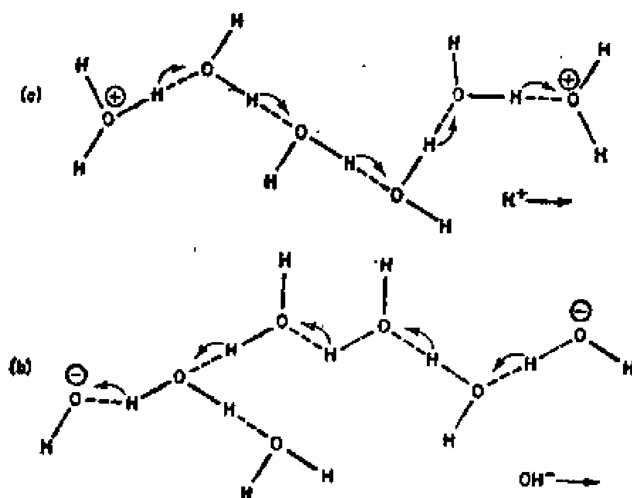


图 16.5 水中(a)H^+ 和 (b)OH^- 离子的 Grotthuss 电导率

$10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1}$.这两个例外是氢离子和氢氧根离子反常地具有很高的淌度数值，分别为36.3×10^{-8}和$20.5\times10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1}$。

羟基溶剂如H_2O和CH_3OH中H^+和OH^-的高淌度数值可以用图16.5所示的Grotthuss型机理加以解释．质子可以很快地从H_3O^+转移至H_2O或从H_2O转移至OH^-，是这些配对变化的效应使电荷快速地从一个地方运输到另外一个地方。

16.12 扩散和离子淌度

电导率依赖于离子在电场E中的运动．在无电场的情况下，溶液中的离子（溶剂分子也一样）由它们动能致使其向任意方向运动．在一个定T、定P的体系中，若某一组分存在浓度梯度，则体系中存在一种达到平衡的趋势结果使体系中的浓度梯度完全消失．某一组分沿着它的浓度梯度移动即从高浓度区域移向低浓度区域称为*扩散*．更精确地说，扩散是沿着组分i化学势μ_i的梯度进行的.化学势是偏摩尔Gibbs自由能，$\mu_i=(\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j}$。故在恒定$T$和$P$的体积中，一种组分从高$\mu_i$扩散到低$\mu_i$时Gibbs自由能降低。

扩散理论早期发展的基础是浓度梯度．通量这一术语的意思是通过单位横截面积的流量。1855年Rudolf Fick发表了他的*扩散第一定律*：在方向x上扩散的组分i的通量与此方向上的浓度梯度成比例：

$$S_{ix}=-D_i(\partial c_i/\partial x) \tag{16.21}$$

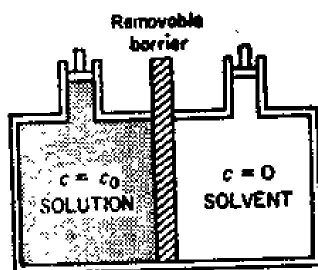


图16.6 扩散池——实验开始前的初始状态

比例因子称为*扩散系数*D_i。

图16.6所示的是一种测量扩散用的典型装置．例如，所制的这种扩散池，它的一边放置溶液而另一边放置纯溶剂．小心抽去中间的隔板，扩散过程就开始了。

下面将推导扩散的微分方程．考查x到$x+dx$间一个单位横截面的薄层．这一薄层内组分i的浓度随时间的变化为$(\partial c_i/\partial t)_x$，它等于扩散进和扩散出此薄层的$i$分子的差值除以薄层的体积$dx$

且由于

$$S_i(x+dx)=S_i(x)+(\partial S_i/\partial x)_t dx$$

因而

$$(\partial c_i/\partial t)_x=\frac{1}{dx}[S_i(x)-S_i(x+dx)]=-(\partial S_i/\partial x)_t$$

应用Fick第一定律，式(16.21)，故可得：

$$(\partial c_i/\partial t)_x=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_i\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_t$$

若D_i独立于x则，

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_x=D_i\left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\right)_t \tag{16.22}$$

此式被称为*Fick扩散第二定律*．一些专门论文中给出了此式在所有感兴趣的物理化学情况中的解*。由下式可以很快地估计一个分子在时间t内扩散的平均平方距离

* J.Crank，扩散数学（伦敦：牛津大学出版社，1959）

$$x^2=2Dt \tag{16.23}$$

扩散系数 D_i 反映了分子或离子 i 由于热能而导致的运动速度，它与 kT 成比例。电学上的淌度 u_i 反映了离子 i 从电场 **E** 所给与的并与它们的电荷 Q_i 成正比的动能而产生的淌度。Nernst 和 Einstein 给出它的关系为：

$$\frac{D_i}{kT}=\frac{u_i}{Q_i} \tag{16.24}$$

例16.5 用放射性示踪物 Na^+ 测得 25°C 时 0.1moldm^{-3} NaCl 溶液中 Na^+ 的扩散系数为 $D=1.30\times10^{-9}m^2s^{-1}$.求此溶液中 Na^+ 的电学淌度，并将它与表 16.4 的数值比较。

由式（16.24）$u_i=D_iQ_i/kT=(1.30\times10^{-9}m^2s^{-1})(1.60\times10^{-19}C)/(1.38\times10^{-23}JK^{-1})(298K)=5.06\times10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1}$（因为J＝VC）（实验值为 $5.19\times10^{-8}m^2s^{-1}V^{-1}$）

16.13 活度和标准态

正如 10.7 节所述，一个组分（这里认为是溶质 B）的标准态是以 Henry 定律为基础的。在 $X_B\to0$ 极限情况下，$a_B\to X_B$，而活度系数 $\gamma_B\to1$。γ_B 偏离 1 的程度是对溶质行为偏离 Henry 定律程度的一种度量。Henry 定律意味着溶质分子间无相互作用（组分 B 周围完全被溶剂 A 所包围）。因而活度系数对 1 的偏离程度是测量溶液中溶质分子间相互作用的效应。

在 10.7 节的标准态定义用于电解质溶液前必须做两个变化。电解质溶液的组成几乎总是以质量摩尔浓度代替摩尔分数。另外，我们也必须考虑电解质解离的效应，所加溶质的一个分子解离后会在溶液中产生两个或多个离子。这样，对水中 NaCl，Henry 定律的极限形式是 $f_B=k_Hm_B^2$ 其中 f_B 和 m_B 分别为 NaCl 的逸度和质量摩尔浓度。对一种解离后产生 ν 个粒子的电解质来说：

$$f_B=k_Hm_B^{\nu} \tag{16.25}$$

以 NaCl 为例，图 16.7 阐明了常用的溶液中电解质的标准态。这是一个假设的状态，

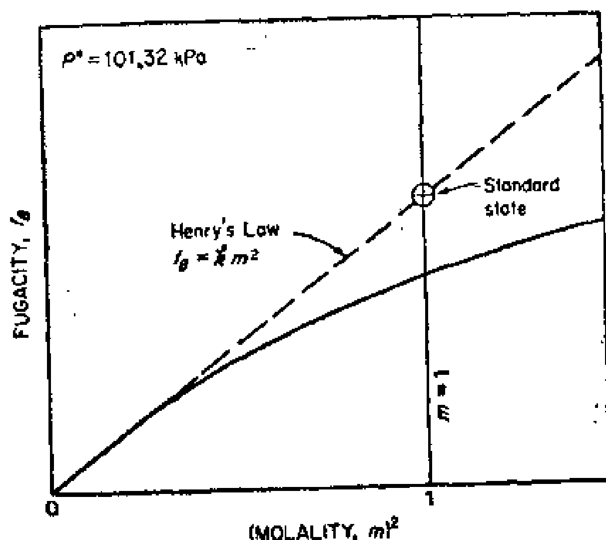


图 16.7 以稀溶液 Henry 定律为基础的 1:1 电解质如 NaCl 溶液的标准态的定义

在这个状态中溶质为 1 质量摩尔浓度，压力为 P°，且具有与遵守 Henry 定律的无限稀释溶液相同的环境。

B 的活度为为 $a_B = {}^m\gamma_B m_B/m^{\circ}$，其中 m° 为标准态的质量摩尔浓度，1molkg^{-1}。

16.14 离子活度

很显然，在处理电解质溶液中，使用个别离子物种的活度是会带来很大方便的，但在这样的处理中有很大的困难。溶液必须保持总的电中性，这就要求任何由正离子引起的电荷增加必须伴随着相等量的由负离子引起的电荷增加。例如，我们可通过加入等量的钠和氯离子改变氯化钠溶液的浓度。但不可能单独加钠离子或氯离子。没有一种实验方法可以在不带电的溶液中将由正离子引起的效应与由伴随的负离子引起的效应分开。这样就没有办法测量单离子活度。

不过，我们可以很容易根据电解质解离出的离子定义电解质活度的表达式。例如，考虑一种 NaCl 这样的溶质，它在溶液中按照 $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ 方式解离。若我们将阳离子的活度记为 a_+，阴离子的活度记为 a_-，则 $a = a_+ a_-$。（这一结果来自 $\mu = \mu_+ + \mu_-$ 和 $\mu = \mu^{\circ} + RT\ln a$）那末我们就可将平均离子活度 $a_{\pm}$ 定义为：

$$a = a_+ a_- = a_{\pm}^2 \tag{16.26}$$

$a_{\pm}$ 的数值是 a_+ 和 a_- 的几何平均值。

这些定义可以推广至更复杂的电解质。考虑按如下方式解离的电解质：



$$C_{\nu_+}A_{\nu_-} \longleftarrow \nu_+ C^+ + \nu_- A^-$$

离子的总数为 $\nu = \nu_+ + \nu_-$。我们可写出：

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} \tag{16.27}$$

例如：$La_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2La^{+3} + 3SO_4^{-2}$，$a = a_{La^{+3}}^2 a_{SO_4^{2-}}^3 = a_{\pm}^5$。

我们也可通过下式定义单离子活度系数 γ_+ 和 γ_-*

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \quad 和 \quad a_- = \gamma_- m_- \tag{16.28}$$

实验测得的活度系数为单离子活度系数的几何平均值 $\gamma_{\pm}$ 这里，

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \tag{16.29}$$

那样式(16.27)可写为 $a = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$ 或

$$a_{\pm} = a^{1/\nu} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \tag{16.30}$$

将式(16.30)代入式(16.29)我们可得

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}} \tag{16.31}$$

这一公式适用于离子是作为一种单独的盐一起加入的或作为多种盐的混合物分开加入的情况。

对质量摩尔浓度为 m 的单个盐溶液，$m_+ = \nu_+ m$ 和 $m_- = \nu_- m$ 则，式(16.31)变为

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \tag{16.32}$$

例如，在 $La_2(SO_4)_3$ 的例子中，$\nu_+ = 2$ 和 $\nu_- = 3$ 故

* 我们在本章以后部分用 γ 代替 ${}^m\gamma$

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{m(2^2 3^3)^{1/5}} = \frac{a_\pm}{108^{1/5}}$$

由式(16.32)定义的活度系数在无限稀释时等于1。

活度可以由几种不同的方法加以测量。其中最重要的是溶液依数性的测量，如冰点下降和渗透压、微溶性盐的溶解度的测量，和以电化学电池的电动势为基础的方法。我们将在第17章讲述电动势方法。

16.15 离子溶液的实验活度系数

电解质水溶液的平均活度系数在表16.4中加以总结，在图16.8中把它对浓度作了图。作为比较也给出了典型的非电解质，蔗糖在水中的活度系数。随着在稀溶液中增加电解质浓度活度系数明显下降。但然后达到一个最小值，在更浓的溶液中又上升了。对这一现象的解释成为强电解质理论的主要问题之一。

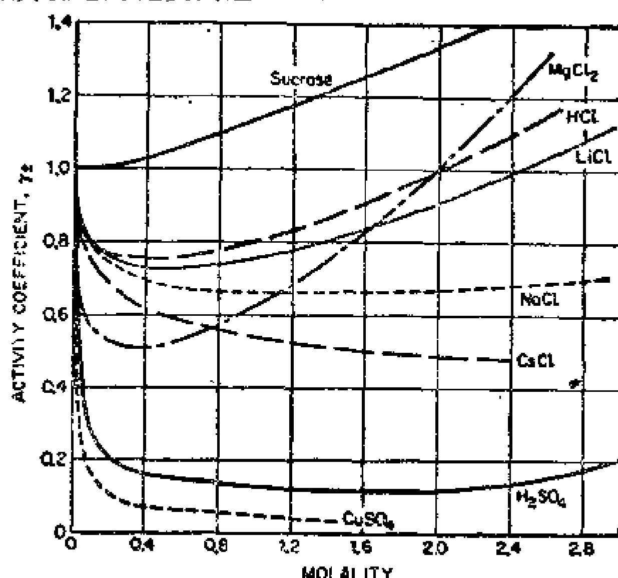


图16.8 25°C时电解质溶液的平均质量摩尔活度系数，包括作比较的蔗糖的数值

表16.4 25°C时水中电解质的平均质量摩尔活度系数

m	0.001	0.002	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	4.00
HCl	0.966	0.952	0.928	0.904	0.875	0.830	0.796	0.767	0.758	0.809	1.01	1.76
HNO_3	0.965	0.951	0.927	0.902	0.871	0.823	0.785	0.748	0.715	0.720	0.783	0.982
H_2SO_4	0.830	0.757	0.639	0.544	0.453	0.340	0.265	0.209	0.154	0.130	0.124	0.171
NaOH	—	—	—	—	—	0.82	—	0.73	0.69	0.68	0.70	0.89
$AgNO_3$	—	—	0.92	0.90	0.86	0.79	0.72	0.64	0.51	0.40	0.28	—
$CaCl_2$	0.89	0.85	0.785	0.725	0.66	0.57	0.515	0.48	0.52	0.71	—	—
$CuSO_4$	0.74	—	0.53	0.41	0.31	0.21	0.16	0.11	0.068	0.047	—	—
KCl	0.965	0.952	0.927	0.901		0.815	0.769	0.719	0.651	0.606	0.576	0.579
KBr	0.965	0.952	0.927	0.903	0.872	0.822	0.777	0.728	0.665	0.625	0.602	0.622
KI	0.965	0.951	0.927	0.905	0.88	0.84	0.80	0.76	0.71	0.68	0.69	0.75
LiCl	0.963	0.948	0.921	0.89	0.86	0.82	0.78	0.75	0.73	0.76	0.91	1.46
NaCl	0.966	0.953	0.929	0.904	0.875	0.823	0.780	0.730	0.68	0.66	0.67	0.78
$ZnSO_4$	0.734	0.610	0.477	0.387	—	0.202	0.148	0.110	0.063	0.043	0.035	—

为什么作为浓度函数的活度系数会经过一个最小值呢？考查一个离子溶质的化学势 $\mu=\mu^\circ+RT\ln\gamma m$。离子间的吸引降低了离子的化学势，故 γ 值随离子浓度增加而趋向降低。另一方面，离子对水分子也有吸引力，故水的化学势也降低。如若 NaCl 的水合数目为 6，1.0 质量摩尔浓度的 NaCl 溶液中只有大约 90% 的水是自由溶剂。在如 Gibbs-Duhem 关系(10.8 节)所述的那样，这种效应将增加化学势因而也使溶质的活度系数增大。所述的两种相反的效应导致了以 γ 对 m 作图时出现一个最小值。

例 16.6　25℃ 时 0.100 质量摩尔浓度 H_2SO_4 溶液的平均活度是多少？

由表 16.4 $\gamma_\pm=0.265$ 应用式(16.32)

$$a_\pm=\gamma_\pm(m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-})^{1/\nu}=(0.265)(0.2^2\times0.1)^{1/3}=0.0421$$

16.16　离子强度

离子溶液的许多性质依赖于离子电荷间的静电相互作用力，对带有两个电荷的离子间的静电作用力是对单电荷离子间作用力的四倍。*离子强度* I 是一种包括这种离子电荷效应的有效的离子浓度函数，定义为：

$$I=\frac{1}{2}\sum m_iz_i^2 \tag{16.33}$$

加和是对溶液中所有不同离子而言的，每个离子的质量摩尔浓度乘上它的电荷数平方。例如，1.00 质量摩尔浓度的 NaCl 溶液的离子强度为 $I=\frac{1}{2}(1.00)+\frac{1}{2}(1.00)=1.00$。1.00质量摩尔浓度的 $La_2(SO_4)_3$ 的离子强度为 $I=\frac{1}{2}[2(3)^2+3(2)^2]=1.50$。在稀溶液中，电解质的活度系数，微溶盐的溶解度，离子反应的速度和其他有关性质都成为离子强度的函数。

摩尔浓度 $c=m\rho(1+mM)$，其中 ρ 为溶液的密度。M 为溶质的摩尔质量。在稀溶液中，$mM\ll1$ 故此关系成为 $c=\rho_0m$，这里 ρ_0 为溶剂的密度。对于这一近似 $I=\frac{1}{2}\sum m_iz_i^2\approx\left(\frac{1}{2}\rho_0\right)\sum c_iz_i^2$。

16.17　Debye-Hückel 理论

Debye 和 Hückel 理论(1923)的基础是假设强电解质完全解离成离子。那末观察到的对理想行为的偏差都归因于带电离子间的相互作用。为了从理论上得到离子溶液的平衡性质，就必须计算由这些静电相互作用导致的额外 Gibbs 自由能。

若离子是完全随机分布的，那末在一个给定离子附近找到一个正离子或负离子的机会是相同的。由于平均地看，吸引的构型与排斥的构型正好严格平衡，故这种随机分布将没有静电能。但实际上这是一种不可能出现的物理状态，因为在与正离子近邻处，负离子比另一个正离子更容易出现。事实上，若不是由于离子被分子不断撞击，离子溶液也会形成与离子晶体类似的高度有序的结构。热运动有效地阻止了任何完全有序，但最后状态是趋

于形成有序构型的静电相互作用和趋于破坏有序构型的动力学碰撞间的一种动态平衡．我们的问题是计算溶液中一给定离子相对其他所有离子的平均电位 Φ．若知道 Φ，我们就可以计算出使该离子可逆地充电到这一电位时所消耗的功，该功将是由于相互作用的能量．由于这额外电能与离子活度系数都是对理想情况偏差的一种度量，故这两者一定有直接关系．

溶液中给定物种的离子 j 对理想行为的偏差可以以这些离子的活度系数 γ_j 来表示．离子 j 和其他在溶液中的离子间的静电相互作用能为每摩尔：

$$\Delta\mu_j = RT\ln a_j - RT\ln c_j$$

或

$$\Delta\mu_j = RT\ln\gamma_j \tag{16.34}$$

注意这一电能等于实际溶液中离子的 Gibbs 自由能减去理想溶液中的自由能．Debye-Hückel 理论的基本假设为所有对理想行为的偏差均由离子间的静电相互作用引起的．

例16.7 25°C 时 0.5M KCl 溶液的 $\gamma_\pm = 0.901$．由溶液中离子间的静电相互作用引起的额外Gibbs自由能是多少？

根据式(16.34) 由于 $\gamma^2_\pm = \gamma_+\gamma_-$，

$$\Delta\mu = RT(\ln\gamma_+ + \ln\gamma_-) = RT\ln\gamma_+\gamma_- = 2RT\ln\gamma_\pm$$

$$= 2(8.314\ \mathrm{JK^{-1}\,mol^{-1}})(298\ \mathrm{K})\ln(0.901) = -517\ \mathrm{Jmol^{-1}}$$

（这一电能大大低于 $RT = 2480\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$）

16.18 离子氛

从平均意义上看，一个给定离子被一个球形对称的其他离子分布包围着，从而形成离子氛．图 16.9 描述的是一个中心离子及其半径为 r 球壳截面．中心到任何其他离子的最近距离记为 $2a$．我们希望得到中心离子及其周围离子氛的平均静电位能 $\Phi(r)$．

首先考查介电常数为 ϵ_r 的介质中距电荷为 z_je 的中心离子为 r 处的电位 Φ．Φ 等于将单位检验电荷从无穷远处移至 r 处所做的功．因而，由式(16.11)，且 $r_1=\infty$，$Q_1=1$，$Q_2=z_je$，

$$\Phi = \frac{z_je}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \tag{16.35}$$

该表达式是基于一种不可靠假定，即体介电常数 ϵ_r 是溶液中离子间作用力的溶剂效应的正确度量，甚至当离子相互间十分靠近时也如此．

如图 16.9 所示，离子氛的作用是屏蔽中心离子，使其不能与溶液中反离子的内球半径以外的其他离子的相互作用，这样就在理论中引入了离子氛的厚度 b．这一厚度大致与中心离子到最里面的反离子的平均距离相一致．

Debye 和 Hückel 发现相对于中心离子的位能不是如式(16.35)所述的按 $\frac{1}{r}$ 降低而是要更剧烈地下降．事实上为按 $(1/r)e^{-r/b}$ 下降．它被称为屏蔽的 Coulomb 位能或 Debye-Hückel 位能，

$$\Phi = \frac{z_je}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}e^{-r/b} \tag{16.36}$$

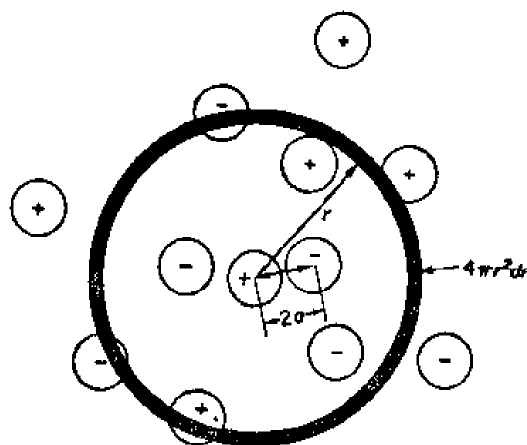


图 16.9 离子氛。一个半径为 a 的中心正离子被 半径仍为 a 的正、负离子所包围。问题是计算该中心离子因周围过剩浓度的负离子所产生的电位

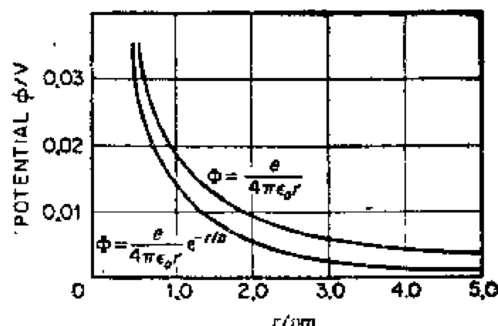


图 16.10 Coulomb 位能和屏蔽的 Coulomb 位能

图 16.10 将未屏蔽和屏蔽的位能作了比较。在大于 b 的距离内，屏蔽的位能随 r 快速下降。

离子溶液的理论中离子氛的厚度是一个重要参数。我们必须了解影响 b 的因素。当更多离子电荷加入溶液中时，反离子在中心离子周围挤得更紧了，因而降低了 b。从式(16.33)中离子强度 I 的定义，电荷浓度与 $I^{1/2}$ 成比例，故 b 反比于这一因素。另一方面，离子的平均热能 kT 越高，反离子更自由地从离子氛离开。由于离子平均速度正比于 $(kT)^{1/2}$，故 b 也正比于这一因素。Debye 和 Hückel 公式形式为：

$$b=\left(\frac{\epsilon_0\,\epsilon_r\,kT}{4\,L\,Ie^2\,\rho_0}\right)^{1/2} \tag{16.37}$$

其中 ρ_0 是溶剂的密度。表 16.5 总结了不同离子电荷结合的 b 的一些数值。

例 16.8 证明式(16.37)中的 b 是长度的量纲。考虑式(16.37)中各因素的 SI 单位。

$$b\text{的单位}=\left[\frac{(\mathrm{C^2J^{-1}m^{-1}})\,(\epsilon_r\text{无量纲})(\mathrm{JK^{-1}})(\mathrm{K})}{(\mathrm{mol^{-1}})(\mathrm{molkg^{-1}})(\mathrm{C})^2(\mathrm{kgm^{-3}})}\right]^{1/2}=[\mathrm{m^2}]^{1/2}=\mathrm{m}$$

表 16.5 298K 水溶液中的 Debye 长度(nm)（离子氛的有效半径）

浓度 ($\mathrm{moldm^{-3}}$)	盐类			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10^{-1}	0.96	0.55	0.48	0.39
10^{-2}	3.04	1.76	1.52	1.24
10^{-3}	9.6	5.55	4.81	3.93
10^{-4}	30.4	17.6	15.2	12.4

16.19 Debye–Hückel 极限公式

Debye–Hückel 应用他们的屏蔽 Coulomb 位能计算了相对于离子氛的静电能，从而由式(16.34)得到活度系数的表达式为：

$$\ln\gamma_i = \frac{-z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT b} \tag{16.38}$$

这一结果只适用于非常稀溶液的极限情况，故它被称为 Debye–Hückel 极限公式。

例 16.9 求算 25°C 时 1.00×10^{-2} mol dm^{-3} 浓度的 NaCl 溶液中 Na^+ 离子的 γ_i

由表 16.5 可得 $b=3.04$nm；$\epsilon_r=78.5$ 故应用式(16.38)，

$\ln\gamma_i = -(1.60\times10^{-19}\text{C})^2/8\pi(8.85\times10^{-12}\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1})$
$\times(78.5)(1.38\times10^{-23}\text{JK}^{-1})(298\text{K})(3.04\times10^{-9}\text{m}) = -0.117 \quad \gamma_i = 0.890$

由于不能直接测量单离子活度系数，因此计算平均活度系数以得到能与实验数据比较的表达式。由式 (16.29) 可得，$(\nu_+ + \nu_-)\ln\gamma_\pm = \nu_+\ln\gamma_+ + \nu_-\ln\gamma_-$
因而从式(16.38)可得，

$$\ln\gamma_\pm = -\left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-}\right)\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT b}$$

因为 $\nu_+ z_+ = |\nu_- z_-|$，$\nu_+ z_+^2 = \nu_-|z_+ z_-|$，$\nu_- z_-^2 = \nu_+|z_+ z_-|$，故

$$\ln\gamma_\pm = -|z_+ z_-|\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kTb} \tag{16.39}$$

让我们现在将式(16.39)换成常用对数，用式(16.37)取代 b，且代入普通常数的值：$e=1.602\times10^{-19}$C，$\epsilon_0=8.854\times10^{-12}\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$，$k=1.381\times10^{-23}\text{JK}^{-1}$，$L=6.022\times10^{23}\text{mol}^{-1}$。结果得到平均活度系数的 Debye–Hückel 极限公式为：

$$\log\gamma_\pm = -1.825\times10^6|z_+z_-|\left(\frac{I\rho_0}{\epsilon_r^3 T^3}\right)^{1/2} = -A|z_+z_-|I^{1/2} \tag{16.40}$$

298K 时水的 $\epsilon_r=78.54$，$\rho_0=997\text{kgm}^{-3}$，公式成为

$$\log\gamma_\pm = -0.509|z_+z_-|I^{1/2} \tag{16.41}$$

图 16.11 为一些活度系数的实验值对离子强度的平方根作图。这些数据是在不同盐类（如 NaCl, $BaCl_2$ 和 KNO_3 等）存在下测定微溶性各盐溶解度而获得。直线代表了由极限公式得到的理论曲线，事实上在低离子强度时实验数据与这些极限斜率一致。Debye–Hückel 理论只在极稀溶液情况下给出好的定量结果。注意图 16.11 中最高的浓度仅大约为 0.01moldm^{-3}。

正如 Macmillan 和 Mayer 所做的，此理论可与非理想溶液的普遍性理论相结合而得到改善。因此，现在对于强电解质的热力学性质的理论就可以较好地了解。* 简单的理论上活度系数公式得不到的，但半经验公式可以给出 $\gamma_\pm$ 直至大约 1 摩尔的浓度范围。*

* K. S. Pitzer, "Electrolyte Theory—Improvements since Debye and Hückel," *Acc. Chem. Res.*, 10, 371(1977).

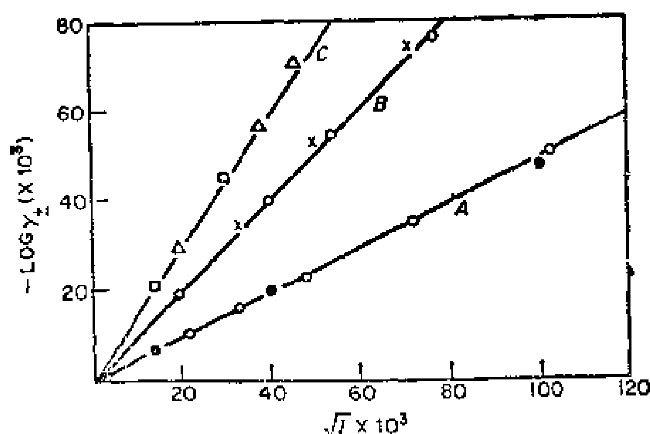


图16.11 遵守 Debye-Hückel 极限定律的作为离子强度平方根函数的微溶盐的活度系数(J.N. Brønsted and V.K.La Mer 的数据)：*A*,1—1 价盐；*B*,1—2 价盐；*C*,1—3 价盐

在浓离子溶液中，静电吸引使带相反电荷的离子对束缚在一起. 形成的离子对越多，溶剂的介电常数降得越低，离子半径越小，这两种因素都趋向于增加静电吸引. 甚至在像水这样的高介电常数 ϵ_r 的溶剂中缔合度也相当明显. 在一摩尔浓度的水溶液中直径为 282 pm 的单价离子有 14%缔合；直径若为 176pm，则有 29%缔合. 离子这样缔合成离子对降低了离子的活度系数.

习 题

1. 我们希望在流量为 1.00 LS^{-1}(STP)的氮气流中精确加入 1%O_2. 求多大电流通过 KOH 溶液才能在阳极上释放出所需的 O_2?
2. 一个电导率池在 25°C 时装入 0.100 mol dm^{-3}KCl（电导率 $\kappa=1.1639\Omega^{-1}m^{-1}$）时的电阻为 33.37Ω，用于配制溶液的水的电导率 $\kappa=7.0\times10^{-6}\Omega^{-1}m^{-1}$.装入 0.0100mol$dm^{-3}$ 乙酸时，电阻为 2715Ω.求乙酸溶液的 Λ.
3. 25°C 时 $CaSO_4$ 的溶解度为 0.667gL^{-1}.求纯水中 $CaSO_4$ 的饱和溶液的电导率.
4. 25°C 不同浓度 *c* 时，$CNCH_2COOH$ 溶液的摩尔电导率测得如下.

10^3c(moldm^{-3})	0	0.466	1.856	7.335
$10^4\Lambda$($\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$)	[386.1]	347.0	282.6	193.9

计算酸的电离常数.

5. 293K AgCl 饱和水溶液的电导率为 $\kappa=1.37\times10^{-4}\Omega^{-1}m^{-1}$，水本身的电导率为 $\kappa=1.13\times10^{-5}\Omega^{-1}m^{-1}$.求 AgCl 的溶解度（参见表 16.2）.
6. 25°C 时 0.100moldm^{-3} Na_2SO_4 水溶液的 κ 值为 $2.60\times10^{-2}\Omega^{-1}m^{-1}$,当溶液饱和了 $CaSO_4$ 后，其电导率增至 $7.00\times10^{-2}\Omega^{-1}m^{-1}$ 求 $CaSO_4$ 的 $K_{SP}=[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$
7. 291K 时装有 0.0200mol dm^{-3} KCl 溶液的电导池的电阻 $\mathscr{R}$ 为 17.60Ω；装有 0.100 mol dm^{-3} 乙酸时 $\mathscr{R}$ 为 91.8Ω. 若 291 K 时 0.200 mol dm^{-3} KCl 溶液的 κ 为 0.2399 $\Omega^{-1}m^{-1}$ 且 $\Lambda_0(H^+)$ = $0.0315\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$,$\Lambda_0(CH_3COO^-)=0.00350\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$,求 0.100mol dm^{-3} 的乙酸的解离度为多少?

8. 若 25°C 时最纯的水具有电导率为 $\kappa = 6.20\times10^{-6}\Omega^{-1}m^{-1}$，若 $P_{CO_2} = 2.67kPa$，对 $H_2O(l) + CO_2(aq) \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ 有 $K_c = 4.16\times10^{-7}$，求 CO_2 的饱和水溶液的 κ 为多少？CO_2 在水中的溶解度服从 Henry 定律且 $\kappa_H = 2.86\times10^{-4} mol\ dm^{-3}kPa^{-1}$.[D. MacInnes and R. Belek, *J.Am.Chem.Soc.*, 55, 2630(1933).]

9. 以 0.100 moldm^{-3} HCl 滴定 10.0cm^3 0.100 mol dm^{-3} 的 NaOH 溶液画出此溶液电导率滴定曲线。使用 Λ_0 值(表 16.2)。

10. 在以银作电极的 Hittorf 迁移数装置中装入 0.010 mol dm^{-3} 的 $AgNO_3$。实验结束后，阳极部分的 20.09g 溶液中含 39.66mgAg；阴极部分 27.12g 溶液中含有 11.14 mgAg。与 Hittorf 池串联的银库仑计中，析出 Ag 32.10 mg，求 $t(Ag^+)$为多少？

11. L. G. Longsworth [*J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2741(1932)]应用界面移动法测定了 25°C 时 0.020 mol dm^{-3} NaCl 溶液中钠的迁移数 $t(Na^+)$。通电 1.60 mA 时，NaCl 与 $CdCl_2$ 的界面在 34.5 min 内移动了 6.00 cm，池的横截面为 0.120 cm^2 求 $t(Na^+)$。

12. 已知 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 的 $\Delta H^\circ_{298} = 55.84kJ\ mol^{-1}$ 估计 80°C 时纯水的 pH 值。

13. 电解前 Hittorf 装置中为 0.2000 质量摩尔浓度的 $CuSO_4$ 溶液，电解后阳极部分的 100g H_2O 中含 H_2SO_4 0.0100 mol 和 $CuSO_4$ 0.0160 mol。求 Cu^{2+} 的迁移数 $t(Cu^{2+})$。

14. 作为所加 NaCl 的函数的 15°C 时钴的络盐$[CO(NH_3)_4(NO_2)(CNS)]^+[CO(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]^-$ 在水中的溶解度 c_s 测得如下：

c(NaCl)mol dm^{-3}	0.0000	0.0003	0.0010	0.0020	0.0100	0.0200
10^4c_s(络盐)mol dm^{-3}	3.355	3.377	3.405	3.451	3.627	3.790

对 $AX(s) \rightleftharpoons A^+ + X^-$，$K_{SP} = a^+a^- = \gamma_+\gamma_-c_+c_-$ 或 $\gamma_\pm = K_{SP}^{1/2}/c_s$。用上述数据求 K_{SP} 和 $\gamma_\pm$，且将所得 $\gamma_\pm$ 与 Debye-Hückel 极限定律的结果进行比较。

15. 水在 0°C 时 $\epsilon_r = 87.91$；100°C 时，$\epsilon_r = 56.23$，计算 10^{-3}mol dm^{-3} $AlCl_3$ 溶液中 Al^{3+} 和 Cl^- 离子的离子氛的厚度。

16. I. M. Kolthoff 和 J. Lingane [*J.Phys. Chem.*, 42, 133(1938)] 测定了 25°C 时KNO_3 溶液中 $AgIO_3$ 的溶解度。

$c(KNO_3)$ (mol dm^{-3})	0	0.001301	0.003252	0.006503	0.01410
$10^4c(AgIO_3)$(molL^{-1})	1.761	1.813	1.863	1.908	1.991

求这些溶液中 $AgIO_3$ 的 $\gamma_\pm$ 并将结果与 Debye-Hückel 极限公式的结果比较。

17. $H_2CO_3\ (aq) \Delta H^+ + HCO_3^-$，$\Delta G^\circ(298\ K) = 36.26\ kJ\ mol^{-1}$。求 0.010 mol dm^{-3} H_2CO_3 溶液中 H^+ 离子浓度(a)假定 $\gamma_\pm = 1$；(b) $\gamma_\pm$ 由 Debye-Hückel 极限公式计算而得。

18. 298 K 时 $Mg^{2+} + SO_4^{2-} \Delta MgSO_4$ $c = 1.6196\times10^{-4}$ mol dm^{-3} 时 $K_c = 10^{-2.141}$，$c = 3.2672\times10^{-}$ mold m^{-3} 时 $K_c = 10^{-2.125}$。根据 Debye-Hückel 理论计算这两个浓度时的 K_a 值。

19. 由 Debye-Hückel 极限定律，估算下列溶液的 $\gamma_\pm$ 值：
    (a) 25°C 时 0.0050 mol dm^{-3} 的 NaCl，$CuSO_4$，$Al_2(SO_4)_3$ 水溶液；
    (b) 75°C 时相同浓度的(a)溶液；
    (c) 噁烷水混合溶剂中，具有与(a)中盐类相同浓度的盐溶液。$\rho = 0.930gcm^{-3}$，$\epsilon_r = 45$。

20. 活度系数可由冰点下降的数据 ΔT_f 算得[G. N. Lewis and M.Randall, *J. Am.Chem.Soc.* 43, 1112(1921)]。设 $j = 1 - (\Delta T_f/\nu mK_f)$，那末

$$\ln \gamma_{\pm} = -j - \int_0^m \left(\frac{j}{m'}\right) dm'$$

由下列数据计算 0.050 质量摩尔浓度溶液中 NaCl 的 $\gamma_{\pm}$:

m(mol kg^{-1})	0.0100	0.0200	0.0500	0.100	0.200
ΔT_f(K)	0.0361	0.0714	0.1758	0.3770	0.6850

21. 扩散引起的粒子平均平方根位移为 $x^2 = 2Dt$. 考查电解池中一个平均的 Na^+ 离子，池中电场为 1.00Vcm^{-1}. 估算 10 s 内它在电场中的平均扩散距离和平均位移。

22. 推导 Nernst-Einstein 公式(16.24)。

第17章　电化学电池

前一章讨论了有关电解质溶液的理论和实验。现在着手处理浸没在电解质溶液中并通过外接导线与之相连的电极体系的平衡性质。电极表面的反应通常是以电子形式的电荷传递反应。阴极是给溶液提供电子的来源，而阳极作为从溶液中接受电子的储槽。

浸入电解质溶液并通过外接金属导体相连的一对电极组成了一个典型的电化学电池。若电池被用来提供电能——即将一个物理或化学变化的 Gibbs 自由能转变为电能——称为*原电池*。采用外加电能以产生物理或化学变化的电池称为*电解电池*。这两种基本电化学电池如图 17.1 所示。

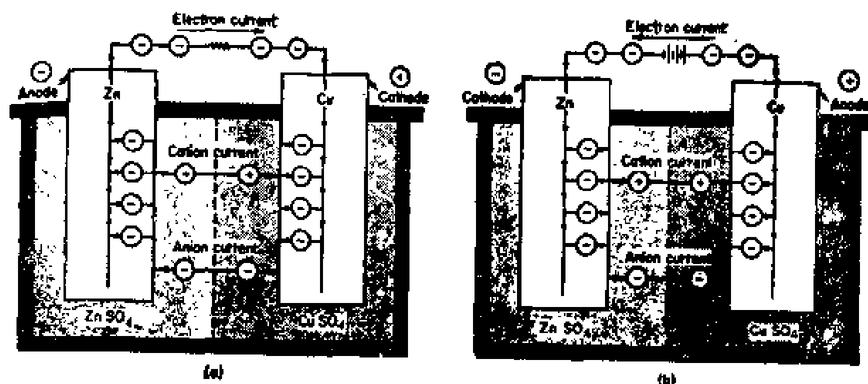


图 17.1　(a) 原电池.　(b) 电解电池

17.1　金属电极

一种重要类型的电极是由浸入在溶液中的金属所构成，而溶液中含有该金属的离子。如银棒浸在硝酸银溶液中，该体系习惯上写成 $Ag|Ag^+(c)$，其中 c 是银离子的浓度，中间的一条单竖线表示两相的分界。这种电极体系有时也叫*半电池*。

金属银由规则排列的银离子 Ag^+ 所组成，这些银离子周围充满了云状的电子气（见 29.3 节）。在不存在电场的情况下，电子均匀地分布于金属之中。若外加电场存在时，电子沿电场梯度向上移动直到建立新的平衡。由于电子荷负电因此向上方而不是向下方向移动。若以 Φ 表示电位，则电场是负的电位梯度，在一维情况下 $\mathbf{E}=\frac{-\partial\Phi}{\partial x}$。

现在我们假设把一块金属浸入含有该种金属离子的溶液中，就是说把 Ag 浸入 $Ag^+NO_3^-$ 中。某一个 Ag^+ 就可离开金属而进入溶液中，从而留下了一个电子。该反应的逆过程也可能发生；溶液中的 Ag^+ 可能撞击金属表面而成为金属结构的一部分。因此一个可逆的反应就可以在 Ag 和 $AgNO_3$ 溶液间界面发生，



$$Ag(金属) \rightleftharpoons Ag^+(溶液) + e(金属内部)$$

图 17.2 描绘了一金属电极的模型。

若溶液中 Ag^+ 的浓度很低，起初进入溶液的 Ag^+ 多于离开溶液的，从而造成金属带负电。但随着金属上负电荷的建立，带正电的 Ag^+ 离开金属就变得更加困难了。已经离开金属的 Ag^+ 离子使得正电荷积累于溶液中。这种溶液中的正电荷有着把金属上的负电荷吸引到它附近的趋向。这样建立了如图 17.2(a) 所示的双电层。由于溶液中的离子和金属中的电子都是在高度运动着的（热运动），实际上双电层并非如图所示的那样固定在两平行平面上，而呈扩散分布。然而，这简单的图像目前还是够用的。它表明双电层就像两极板上带有相反电荷的一只电容器，事实上，溶液中的电极就具有一个可以定量测量的双电层电容。我们已经考虑了溶液中初始[Ag^+]很低以致离开金属的离子进入溶液的那种情况。若[Ag^+]的浓度很高，则离子的初始净流量在另一方向，从而平衡时的双电层具有如图 17.2(b)中所示相反的极性。

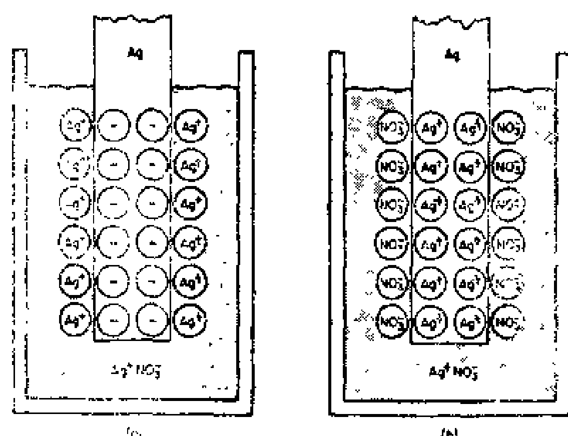


图 17.2 银电极插入含 Ag^+ 离子溶液的银棒组成：(a)低浓度[Ag^+]；(b) 高浓度[Ag^+]

电极表面的平衡像所有的化学平衡一样是动态的而不是静态的。这样，离子持续不断地向前或向后越过界面，两个方向上的等量电流称为交换电流 I_0。

17.2 电化学势

当不存在电场时，j 组分在恒温恒压下的平衡条件受化学势 μ_j 所支配（参阅 8.19 节）。当存在电场时，我们必须将该组分的电位能一项增加到 μ_j 中。对于电位 Φ 作用下一个荷电为 z_ie 的粒子，其电位能为 $z_je\Phi$，若荷电粒子为 1 mol，则其电位能为 $z_jLe\Phi = z_jF\Phi$，这里 F 为 1 法拉第电荷。因而我们定义电化学位为：

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j + z_jF\Phi \tag{17.1}$$

对于荷电组分而言电化学位起着作用，非荷电组分则是其化学势起着作用。若不存在电场情况下，$\tilde{\mu}_j$ 简化为μ_j。

实际上我们不能把方程式(17.1)右边两项分开；即我们不能分别测得 μ_j 和 Φ。当我们考虑电化学问题时，总是使用联合函数电化学位 $\tilde{\mu}_j$。因此，对电化学体系的平衡条件为：

$$\sum \nu_j \tilde{\mu}_j = 0 \tag{17.2}$$

以代替方程(8.53)式。

我们将此平衡公式应用于含银离子溶液的银电极表面 $Ag|Ag^+$ 其电化学反应为：Ag(金属)$\rightleftharpoons Ag^+$(溶液)$+e$(金属)。因此方程 (17.2) 成为：$\tilde{\mu}(Ag^+) + \tilde{\mu}(e) = \mu(Ag)$。(因为金属不带电荷，所以 $\tilde{\mu} = \mu$。)将方程(17.1)代入上式可得：

$$\mu(Ag^+) + F\Phi(\text{溶液}) + \mu(e) - F\Phi(\text{金属}) = \mu(Ag)$$

移项得：

$$F[\Phi(\text{溶液})-\Phi(\text{金属})]=\mu(\mathrm{Ag})-\mu(\mathrm{Ag}^+)-\mu(e)$$

或

$$F\Delta\Phi=\mu(\mathrm{Ag})-\mu(\mathrm{Ag}^+)-\mu(e)$$

我们不能利用上述方程计算单电极的 $\Delta\Phi$ 因为不存在计算 $\mu(e)$ 和 $\mu(\mathrm{Ag}^+)$ 的任何方法。为能得到可测量的电位差，首先我们必须采用两个电极以制成一个完整的电化学电池。

17.3 两金属间的接触

在绝对零度时，金属中的电子将充满一系列能级一直延伸到该种特定金属所具有的最高特征能级。在金属态理论中，我们把这种能级叫做 *Fermi* 能级 ϵ_F。图 29.5 表明了能级被占据的几率 ρ，作为能量的函数。在 0K 时，当 $\epsilon<\epsilon_F$ 时，$\rho=1$；当 $\epsilon>\epsilon_F$ 时，$\rho=0$。在高于 0K 时，一些电子得到热能并进入较高能级（图 29.5）。于是 Fermi 能级相应的几率为 $\rho=\frac{1}{2}$。Fermi 能级与电子的电化学位 $\tilde{\mu}$ 是相同的 $\tilde{\mu}_e=\epsilon_F$。

假定两不同金属如图 17.3 所示的那样发生了接触。电子将从具有较高化学势 $\tilde{\mu}_e$ 的金属（较高的 Fermi 能级）流到较低化学势 $\tilde{\mu}_i$ 的金属的能级中去。获得净电子的金属得到了负电荷而失去净电子的金属得到了正电荷。故在两金属的接触处产生了电位差 $\Delta\Phi$。其平衡条件是电子在两金属中的化学势相等。由方程式（17.2）得 $\mu_e^a-F\Phi^a=\mu_e^b-F\Phi^b$，或

$$\Delta\Phi=\Phi^b-\Phi^a=\mu_e^b-\mu_e^a \qquad (17.3)$$

这样平衡接触电位产生于任何一对不同金属之接触界面。然而正如金属和溶液之间的 $\Delta\Phi$ 的情况一样，我们也不能直接测量这种接触电位。

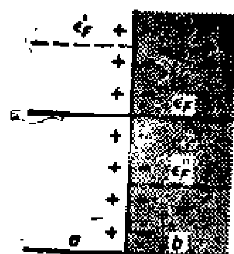


图 17.3 两种不同金属之间的接触。当平衡时，电子在金属 a 中的电化学位 $\tilde{\mu}$（Fermi 能级 ϵ_F）必定与金属 b 中的相等，G_F' 和 G_F'' 分别代表 a 和 b 在接触之前的 Fermi 能级

17.4 电极的类型

金属电极由金属浸在与之相接触的含有该金属离子的溶液中所构成。前面已经讨论过银电极 $\mathrm{Ag}|\mathrm{Ag}^+$ 的例子。有时利用汞齐来代替纯金属可以方便地制成金属电极。水溶液汞齐电极具有能消除由于固体金属的应变而引起的非再生效应的优点。在某些情况下，稀汞齐电极可以成功地使用于那些纯金属会剧烈地和溶液发生反应的场合，例如在钠汞齐 $\mathrm{NaHg}(c_1)|\mathrm{Na}^+(c_2)$ 半电池中。

气体电极由惰性金属片，通常为铂或金与溶液及气流两者直接相接触所构成。氢电极由处于氢气流的铂片并部分浸没在酸溶液中所组成。氢在铂的催化表面很可能解离成原子，电极反应为：



$$\frac{1}{2}\mathrm{H}_2\rightarrow\mathrm{H},\ \mathrm{H}\rightarrow\mathrm{H}^+(aq)+e，\text{总反应为}\ \frac{1}{2}\mathrm{H}_2\rightarrow\mathrm{H}^+(aq)+e$$

在*氧化-还原电极*中，惰性金属是浸在含有两种不同氧化态的溶液中，例如 $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$.当对电极提供电子时，其反应为 $Fe^{3+}+e \rightarrow Fe^{2+}$。

*金属及该金属的难溶盐电极*由金属浸入含有该金属的一种微溶性盐相接触所构成；这种盐再依次和含有相同阴离子的溶液相接触。如银-氯化银半电池：$Ag|AgCl|Cl^-(c_i)$。电极反应可认为以下列两步进行：



$$(1)\ AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-; \qquad (2)\ Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag(s)$$

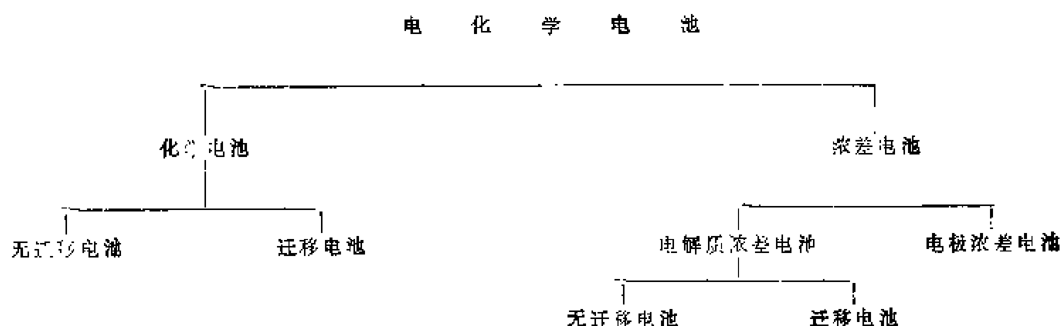
或总的写为：$AgCl(s)+e \rightleftharpoons Ag(s)+Cl^-$.这种电极在热力学上等效于氯电极 $(Cl_2|Cl^-)$，此中气体的压力等于 AgCl 按下式反应的分解压力：$AgCl \rightleftharpoons Ag+\frac{1}{2}Cl_2$。

17.5 电池的分类

当我们把两个适当的半电池连接起来，就得到一个*电化学电池*。连接是通过半电池之间溶液的接触来完成的，因此离子可以在它们之间通过。若这两种溶液是相同的，就不存在液接界电位，这种电池叫做*无迁移电池*。若这两种溶液不同，则离子跨越接界的迁移在两电解质之间产生了不可逆变化，这种电池我们称之为*有迁移电池*。

在电池中提供驱动力的 $-\Delta G$ 来自于化学反应或物理变化。驱动力由浓度改变（几乎总是稀释过程）而引起的电池叫做*浓差电池*。浓度的改变既可发生于电解质中亦可发生于电极之中。具有不同金属溶质的汞齐或合金电极和不同气体压力的气体电极就是电极中发生浓度变化的例子。

不同种类的电化学电池分类如下：



17.6 电化学电池

图 17.1 示出了一个典型的原电池。锌电极浸在浓度为 1.0 m 的 $ZnSO_4$ 溶液中，而铜电极浸在 1.0 m 的 $CuSO_4$ 溶液中。两种溶液通过多孔隔板隔开，此隔板既可保持其电接触又可避免溶液因相互扩散而过度混合。该电池表达式如下：



$$Zn|Zn^{2+}(1.0m)\|Cu^{2+}(1.0m)|Cu \qquad (A)$$

双竖线表示两半电池之间的液接界。事实上，那儿只有很小的电位差（大约 10 mV）但按初级近似我们可以忽略它。双竖线表示消除了这种液接界电位。

我们总有可能测量两相同金属作为电池两端引线之间的电位差。将每一电极接上一根

长铜线并将这些铜线连接到一个伏特计或其他可测量电位差的仪器上。电池的电位差 $\Delta\Phi$ 在符号和大小就等于电池右边金属导线上的电位减去左边相同导线上的电位。

$$\Delta\Phi=\Phi_R-\Phi_L \tag{17.4}$$

注意我们不能分开测得 Φ_R 及 Φ_L，但它们的差值是可以直接定量测得的。该电池的"左"和"右"的意思是对 (A)式中的书写电池方式而言的；明确地说，它和实际电池在实验台上如何排列毫无关系。

图 17.1 中所示电池的电极间的电位差为 1.10 V，且铜电极为正，即 $\Phi_R>\Phi_L$。因此，电池(A)之 $\Delta\Phi=\Phi_R-\Phi_L=+1.10$ V。该电池写为：



$$Cu|Cu^{2+}(1.0m)||Zn^{2+}(1.0m)|Zn \tag{B}$$

则 $\Delta\Phi=\Phi_R-\Phi_L=-1.10$ V

17.7 电池示意图和电池反应

常规电池示意图总是书写或读成从左到右的电池排列方式。故在电池示意图 (A) 中左边电极上的反应是氧化过程（失去电子），$Zn\rightarrow Zn^{2+}+2e$。即通过电极反应而向外电路提供电子。右边电极上的反应是还原过程（得到电子），$Cu^{2+}+2e\rightarrow Cu$。即通过电极反应从外电路接受电子。按照此规则，电池(A)中的化学反应是 $Zn+Cu^{2+}\rightarrow Zn^{2+}+Cu$。电池 (B) 中的反应是 $Cu+Zn^{2+}\rightarrow Cu^{2+}+Zn$。

虽然实验电池中所发生的实际反应与如何书写电池反应毫无关系。实际上一旦这种电池在实验室制成并通过外接导体而接通电路时，则一边为正极而另一边为负极，电子将通过金属导体从负极流向正极。

17.8 电化学电池的平衡条件

当跨越电化学电池相界间的平衡已经建立时，我们就可以应用方程(17.2)的平衡条件以获得每一边界 $\Delta\Phi_i$。随后我们把所有这些 $\Delta\Phi_i$ 加和起来，就可以得到该电池两端铜引出线之间的 $\Delta\Phi$。其结果如下：

$$Cu|Zn: \quad F\Delta\Phi_1=\mu_e(Zn)-\mu_e(Cu)$$

$$Zn|Zn^{2+}: \quad F\Delta\Phi_2=\frac{1}{2}\mu(Zn)-\frac{1}{2}\mu(Zn^{2+})-\mu_e(Zn)$$

$Zn^{2+}|Cu^{2+}$：$\Delta\Phi_3$ = 液接界电位，可忽略

$$Cu^{2+}|Cu: \quad F\Delta\Phi_4=\frac{1}{2}\mu(Cu^{2+})+\mu_e(Cu)-\frac{1}{2}\mu(Cu)$$

$$F(\Phi_R-\Phi_L)=F\Delta\Phi=F(\Delta\Phi_1+\Delta\Phi_2+\Delta\Phi_4)=\frac{1}{2}\mu(Zn)-\frac{1}{2}\mu(Zn^{2+})+\frac{1}{2}\mu(Cu^{2+})-\frac{1}{2}\mu(Cu)$$

对于电池反应 $\frac{1}{2}Zn+\frac{1}{2}Cu^{2+}=\frac{1}{2}Zn^{2+}+\frac{1}{2}Cu$

右边可简化为 $-\Delta\mu=-\Delta G$

因此，达平衡时，

$$F\Delta\Phi=F(\Phi_R-\Phi_L)=-\Delta G \tag{17.5}$$

这一重要结果表明在平衡条件下测得的该电池两铜引出线端点之间的电位差 $\Delta\Phi$ 由 $-\Delta G/F$ 决定，其中 ΔG 为电池反应中 Gibbs 自由能的变化. 在最终的结果中已经消除了那些不同相间界面上个别不可测量的电位差或化学位差. 在 19 世纪的大部分时间里电化学家之间就电池中电位差的所在问题存在着激烈争议. 我们不能了解所有相界的 $\Delta\Phi$ 的位置，但其总的可测得 $\Delta\Phi$ 包括了所有界面的贡献.

17.9 电池的电动势(EMF)

我们已经计算了在平衡条件下电池的电位差 $\Delta\Phi=\Phi_R-\Phi_L$. 该电位差我们称为电池的电动势(*emf*)E*. 若将一个电子导体放在电池两端的回路中，则有电流流过该电池，例如，假定我们把一个安培表和一个伏特计置于该电路中. 伏特计具有高的输入阻抗 (R)，它限制了，流过电池的电流 I. 只要在电池的两端线之间有任何电流流过，则其电位差 $\Delta\Phi=\Phi_R-\Phi_L$ 变得等于 IR，也即引线两端之间的电阻上的电位降. 但这样测得的 $\Delta\Phi$ 将总是小于如方程式(17.5)所给出的电动势的平衡值 E，我们把流过电池的电流达到零时所测得的电位差 $\Delta\Phi$ 的极限值看作为该电池的电动势 E：

$$E=\Delta\Phi_{(I=0)} \tag{17.6}$$

在流过电池的电流小到可以忽略不计的条件下，有可能测量电池的电动势 E. 该法由 Poggendorf 设计采用了一个大家熟悉的电位计电路. 这种基本的电位计电路如图 17.4 所示. 滑线经标尺标定以便任何一个滑动接触点相当于一定的电位. 将双刀双掷开关置于标准电池S 处，然后把滑线的滑点放在标准电池的电压读数值并调节变阻器直至没有电流流过检流计 G. 此时，AB 之间的电位差即沿着滑线 AB 段的 IR降，正好与标准电池的电动势平衡. 于是我们再把双刀双掷开关放在被测电池 X 处，并重新调节滑线的触点直至没

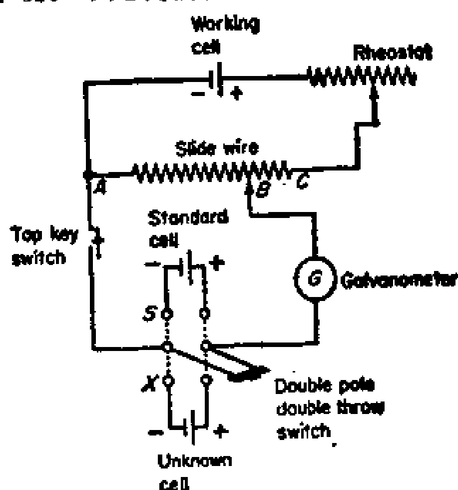


图 17.4 当流过电流可忽略时，用来测量电池电压的电位计基本电路图

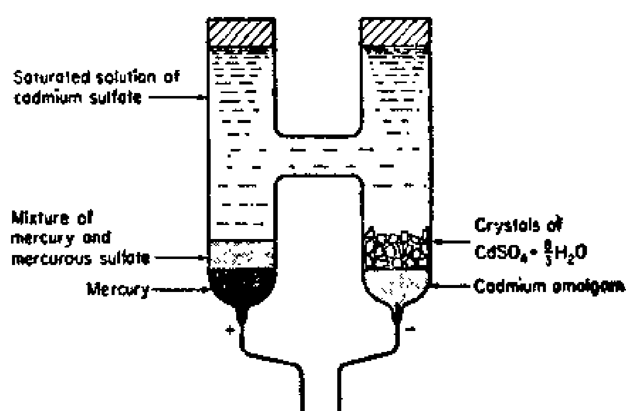


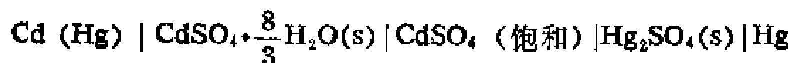
图 17.5 Weston 标准电池

* 不要把 E(emf) 和第 16 章中的E (电场的大小)混淆起来.

有电流流过 G。从这一新的位置，我们即可从该滑线的标尺上直接读出未知电池电动势的大小。由于要平衡这样一个电路。使流过电池的电流小于 10^{-12}A 并不困难，所以我们实际上能够满足电动势定义中所特定的条件，即测量 $I\to 0$ 时的 $\Delta\Phi$。

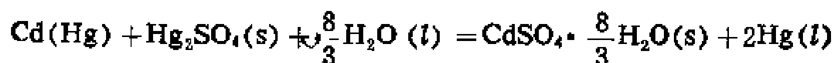
17.10 标准电池

最广泛使用的标准电池是 Weston 电池，如图 17.5 所示，其电池表达式写为：



$$Cd\ (Hg)\ |\ CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O(s)\ |\ CdSO_4\ (饱和)\ |Hg_2SO_4(s)|\ Hg$$

电池反应是



$$Cd(Hg)+Hg_2SO_4(s)+\frac{8}{3}H_2O\ (l)\ =CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O(s)+2Hg(l)$$

以伏特为单位，其电动势为：

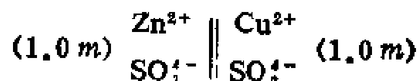
$$E=1.01845-4.5\times10^{-5}(T-293)-9.5\times10^{-7}(T-293)^2$$

故在 293K，$E=1.01845$V；在 298K，$E=1.01832$V。E 具有很小的温度系数是该电池的一大优点。

17.11 可逆电池

首先，我们将对称为*可逆电池*的这一类电池产生兴趣。这类电池可由下列准则加以判断：将电池接到一个为测量电动势而安装的电位计上，电动势采用补偿法来测量。电池的 $\Delta\Phi$ 可用下列方式来测量：(1)先以一个单方向的小电流流过电池；(2)然后以一种觉察不到的细微电流；(3)最后再以反方向的小电流流过。假定电池是可逆的，则当电流依次通过时，$\Delta\Phi$ 仅发生微小的变化，同时在平衡条件(2)时 $\Delta\Phi$ 之值不存在着不连续性。可逆性表明，发生在电池中任何化学反应都可以正、逆两方向之中的任一方向进行，其正逆的方向取决于电流的流向。在示零点时，反应的驱动力正好被电位计的补偿电压所平衡。若电池是可逆的，则组成该电池的两个半电池亦是可逆的。

电池不可逆性的一种来源是*液接界*，就像图 17.1 所示的丹尼尔电池中那样。在 $ZnSO_4$ 和 $CuSO_4$ 的接界处，存在如下情况



$$(1.0\ m)\ \begin{matrix}Zn^{2+}\\SO_4^{2-}\end{matrix}\Bigg\|\begin{matrix}Cu^{2+}\\SO_4^{2-}\end{matrix}\ (1.0\ m)$$

如果有一小的电流从左至右通过电池，该电流即被 Zn^{2+} 及 SO_4^{2-} 离子输过接界。但是，若通过平衡点我们在相反方向通以小的电流，则该电流由 Cu^{2+} 及 SO_4^{2-} 离子从右至左而输过接界。故具有这种液接界的电池本质上是不可逆的。

当我们把可逆热力学应用于这种电池之前，首先必须消除其液接界，我们可以通过使用盐桥的方法相当成功地做到这一点。该装置由一只充满某种盐（常是 KCl)的浓溶液的连接管。该盐溶液可在凝胶中配就以减少两半电池中溶液的混合。于是，大部分电流将由 K^+ 和 Cl^- 离子输越接界。在盐桥进入两溶液处，仍将存在着一些不可逆效应，但这些都可以看成很微小。

避免不可逆效应的一种较好的方式是用单电解质以避免液接界。Weston 电池就是利用了饱和的 $CdSO_4$ 溶液和微溶性的 Hg_2SO_4 来做到这一点。随后，我们将讨论无液接界电池的其他例子。然而，即使在这样的电池中，由于电池反应的结果，电极周围电解质浓度的变化引进一些小的不可逆因素。

17.12 电池反应的热力学

在方程式(17.5)中我们发现一个电化学电池的平衡电位差 E(emf)与电池反应的 ΔG的关系由 $\Delta G=-FE$ 所决定，F 为通过电池所传递的电荷。对于一个传递电荷为 $|z|F$ 的反应，其关系式为

$$\Delta G=-|z|FE \tag{17.7}$$

例 17.1 在图 17.1 中的丹尼尔电池中，25°C 时其电动势为 $E=1.100$ V。该电池反应的 ΔG 是多少?



$$Zn+CuSO_4(1m)\rightarrow Cu+ZnSO_4(1m)$$

因为 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 都是二价带电离子，则每摩尔的反应将通过电池发生 $2F$ 库仑的电量转移，因此

$$\Delta G=-2(96487\text{Cmol}^{-1})(1.100\text{V})=-212300\text{VCmol}^{-1}=-212300\text{Jmol}^{-1}$$

若 $\Delta G<0$，在恒 T 恒 P 下反应才可能自发进行。因此从方程(17.7)可知，只有当 $E>0$ 时电池反应可以自发进行。若一个电池反应的 $E<0$，则必须在电池上加上外加电压以引起反应的发生。这种电池就充当为电解电池了。

例 17.2 生产铝的 Hall 过程是根据冰晶石(Na_3AlF_6)中熔融的 Al_2O_3 的溶液采用碳电极电解而成。假设电池可逆池工作，试计算在 1300 K 产生 Al 时必须加到电解池上的最低电压为多少?

电池反应可以看成：$2Al_2O_3$（熔融体）$+3C=4Al(l)+3CO_2$。我们利用热力学数据计算 ΔG 并由此得到 E。1300°K 时 Al_2O_3 在冰晶石中的溶解度为 12%，这相当于 Al_2O_3 的摩尔分数为 $X(Al_2O_3)=(12/102)/[(12/102)+(88/210)]=0.219$。对于 $Al_2O_3(s)\rightleftharpoons Al_2O_3$（熔体）来说，如果我们假定为理想溶液，则$\Delta G_{1300}=-RT\ln X=16.4\text{kJmol}^{-1}$。以 ΔG° 与 T 的函数关系式的热力学数据由 Kubachewski 所著的《冶金热化学》第五版中给出（牛津：Pergamon 出版社出版，1979)]。C，Al 和 CO_2 来自书中 1300 K 时的标准态。



$$C+O_2=CO_2 \qquad \Delta G^\circ_{1300}=-395\text{ kJ mol}^{-1}$$



$$2\,Al(l)+1\frac{1}{2}O_2=Al_2O_3(s) \qquad =-1260\text{ kJmol}^{-1}$$



$$Al_2O_3(s)=Al_2O_3(\text{melt}) \qquad =16\text{kJmol}^{-1}$$



$$2Al_2O_3(\text{melt})+3C=4Al(l)+3CO_2$$

$$\Delta G=-2(16)-2(-1260)+3(-395)=1303\text{kJmol}^{-1}$$

$$E=-\Delta G/12F=-1303000/12(96485)=-1.13\text{V}$$

计算得到的分解电势为 1.13 V，实验上测得分解电势为 1.70V。我们可得出电池远离可逆的结论；在阳极上 O_2 的形成和碳的氧化是不可逆性的主要来源。

将 Gibbs-Helmholtz 方程(8.38)应用于关系式 $\Delta G=-|z|FE$ 时，从可逆电动势的温度系数可以使我们计算出电池反应的 ΔH 和 Δs：

$$\Delta s=-\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_p=|z|F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{17.8}$$

由于在恒温 T，$\Delta H=\Delta G+T\Delta S$，将方程式(17.7)及(17.8)代入可得

$$\Delta H=-|z|FE+|z|FT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{17.9}$$

例 17.3 利用这些关系式计算 25°C 时 Weston 标准电池的 ΔG，ΔS及 ΔH.对于图 17.5 中所示的电池在 298.K $E=1.01832$ V.其电动势的温度系数为 $dE/dT=-5.00\times10^{-5}\text{VK}^{-1}$.

由于对每摩尔的电池反应而言$|z|=2$，所以由方程(17.7)可得：

$\Delta G=-2(96485\ \text{Cmol}^{-1})(1.01832\text{V})=-196505\ \text{Jmol}^{-1}$

$\Delta S=2(96485\ \text{Cmol}^{-1})(-5.00\times10^{-5}\text{VK}^{-1})=-9.65\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=(-196505\ \text{Jmol}^{-1})+(298\text{K})(-9.65\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$

$=-199390\ \text{Jmol}^{-1}$

17.13 电池的标准电动势

让我们考虑一个一般的电化学反应：$a\text{A}+b\text{B}=c\text{C}+d\text{D}$ 与(8.83)式相比较，以反应物活度表示的 Gibbs 自由能的变化为：

$$\Delta G=\Delta G^\circ+RT\ln\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \tag{17.10}$$

当所有反应物和产物的活度都等于 1 时，由 $\Delta G=-|z|FE$ 可知，其电动势的值为 $E^\circ=-\frac{\Delta G^\circ}{|z|F}$.我们称 E° 为电池的*标准电动势*．它与电池反应的平衡常数有关，由于

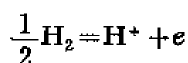
$$|z|FE^\circ=-\Delta G^\circ=RT\ln K_a \tag{17.11}$$

将方程式(17.10)除以 $-|z|F$ 可得

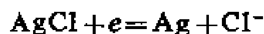
$$E=E^\circ-\frac{RT}{|z|F}\ln\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \tag{17.12}$$

我们称方程(17.12)为 Nernst *方程*．Walther Nernst(1890)以浓度而不是活度得到了类似的表达式．

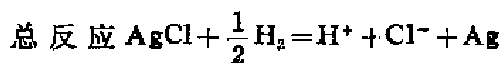
电池的标准电动势的测定是电化学中最重要的内容之一．下面的例子示出了一个可行的方法．图 17.6 的电池由一个氢电极和一个银—氯化银电极所组成，电极浸没在盐酸溶液中：$\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}(m)|\text{AgCl}|\text{Ag}$．该电池是一个无液接界的化学电池，其电极反应为：



$$\frac{1}{2}\text{H}_2=\text{H}^++e$$



$$\text{AgCl}+e=\text{Ag}+\text{Cl}^-$$



$$\text{总反应}\ \text{AgCl}+\frac{1}{2}\text{H}_2=\text{H}^++\text{Cl}^-+\text{Ag}$$

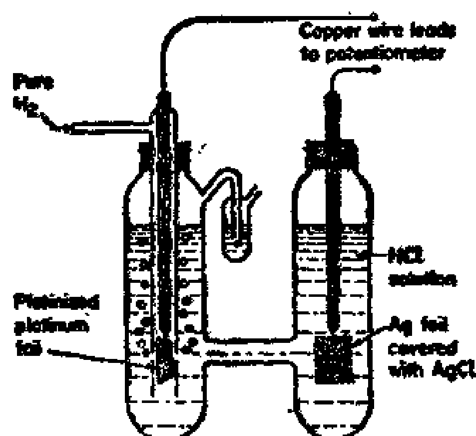


图 17.6　由氢电极和银-氯化银电极组成的电池

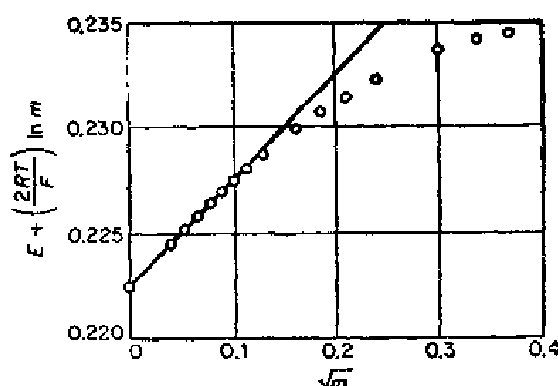


图 17.7　作图法测定图 17.6 所示的电池的标准电动势E°.在低浓度时直线符合方程(17.13a)

由方程式(17.12)可得电池的电动势为：

$$E=E^\circ-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Ag}a_{H^+}a_{Cl^-}}{a_{AgCl}a_{H_2}^{1/2}}$$

上式中固相的活度等于1,同时选择氢气压力使$a_{H_2}=1$（对理想气体，$P^\circ=101.3$ k Pa）我们得到下式

$$E=E^\circ-\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}a_{Cl^-}$$

按方程式(16.26)定义的离子平均活度代入上式可得：

$$E=E^\circ-\frac{2RT}{F}\ln a_{\pm}=E^\circ-\frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm}m$$

重新排后得

$$E+\frac{2RT}{F}\ln m=E^\circ-\frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm} \tag{17.13}$$

按照 Debye-Hückel 理论，在稀溶液中，$\ln\gamma_{\pm}=Am^{1/2}$，A 为常数．因此对稀溶液方程式(17.13)变为：

$$E+\frac{2RT}{F}\ln m=E^\circ-\frac{2RTA}{F}m^{1/2} \tag{17.13a}$$

若将上式左边的量对$m^{1/2}$作图，并向后外推至$m=0$,则从$m=0$时之截距即可求得E°之值。此电池的数据作图示于图 17.7 中，25℃ 时的外推值为$E^\circ=0.02225$ V。

一旦以这种方法测得了标准电动势，就可以利用方程(17.13)从不同质量摩尔浓度m的溶液中测得的电动势E计算出 HCl 的平均活度系数．该法是得到离子活度系数精确数据的最重要来源。

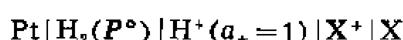
17.14　标准电极电位

把不同半电池的单电极电位列成表格，这将比把所有已测过的电池数据制成表格要更加方便．这样，电池的电动势就很容易从这些电极电位之差值求得。

虽然我们不能测量单电极电位的绝对值，但是我们能够把电池的电动势值简化到一个共同的基础，即所有的电动势值均相对于同一参考电极来表示。常规参考态的选择并不影响电极电位之间的差值即电池的电动势。我们把标准氢电极，SHE，选作为参考电极，按惯例指定其 E° 值为零。SHE 是一个具有下列条件的氢电极：(1)其氢气的压力为 $P^\circ=101.3\ \text{kPa}$（严格讲，逸度为 1，但气体可以看成是理想的）；(2)其溶液所含的氢离子的平均离子活度 $a_\pm=1$。故 SHE 可写成：$\text{Pt}|H_2(P^\circ)|H^+(a_\pm=1)$。

若将任一电极 X 与 SHE 配成电池，则电极 X 相对 SHE（其电位看成零）所测得的电位叫做电极 X 的相对电极电位或简称为电极 X 的电极电位。故若电极 X 相对于 SHE 为正，则 X 的电极电位为正。因此，像这样定义的电极电位有一个确定的符号，而决不取决于电极的写法。当电极和一个标准氢电极相配时，其电极电位的符号总是实验所看到它的极性符号。

电极电位是下列电池的电动势：



$$\text{Pt}|H_2(P^\circ)|H^+(a_\pm=1)|X^+|X$$

其电动势为 $E=\Phi_R-\Phi_L$，因此：

$$E(X^+|X)-E(H_2/H^+)\equiv E(X^+|X)$$

若 E 是标准电动势 E°，则电极电位就是标准电极电位。当我们讲到电极电位时，通常是指标准电位的意思，即列于表中的电极电位。对于其他活度时的电极电位，则可从方程式(17.12)算得。

表 17.1 收集了各种电极的标准电位。电极写成 $X^+|X$ 的形式，并记住与 $H_2|H^+$ 电极组合成电池时，它们总是书写在电池的右边。还有许多电极电位未在表中给出，但可以从表载数值计算出来。

例 17.4 计算 25°C 时在 pH 为 1 及 pH 为 3 的 $0.01\ \text{mol dm}^{-3}$ 的 Cr^{3+} 及 $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液中 $\dfrac{Cr^{3+}}{Cr_2O_7^{2-}}$ 电极的电极电位？假定所有的活度系数均为 1。

从表 17.1 查得，电极反应为：



$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$$

$$E^\circ=1.33\ \text{V}$$

$$E=E^\circ-\frac{RT}{6F}\ln\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

$$=1.33-\frac{(8.314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298\text{K})}{6(96485\ \text{Cmol}^{-1})}\ln\frac{[0.01]^2}{[0.01][10^{-\text{pH}}]^{14}}$$

$$=1.33-0.00985\log\frac{[0.01]^2}{[0.01][10^{-\text{pH}}]^{14}}=1.33-0.00985[-2+14\text{pH}]$$

当 pH = 1 时 $E=1.21\ \text{V}$；

当 pH = 3 时 $E=0.94\ \text{V}$。

例 17.5 半电池 $Cu^+|Cu$ 的标准电极电位为多少？

	由表 17.1 知	E°	$\Delta G^\circ=-zFE^\circ$
	$Cu^{2+}+2e=Cu$	0.337V	$-2F(0.337)$
	$Cu^{2+}+e=Cu^+$	0.153V	$-F(0.153)$
$Cu^+\|Cu$	$Cu^++e=Cu$	0.521V	$-F(0.521)$

注意必须把 E° 乘以传递的法拉第数以得到该半电池反应的 ΔG°，再把各电极反应的 ΔG° 合并起来，即得到新的半电池反应的 ΔG°，从而由式，$E^\circ = -\Delta G^\circ/|z|F$ 而求得 E°

表 17.1　25℃ 时的标准电极电位表*

电　极	电极反应	E°(V)
	酸性溶液	
$Li^+ \mid Li$	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	−3.035
$K^+ \mid K$	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	−2.925
$Cs^+ \mid Cs$	$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$	−2.923
$Ra^{2+} \mid Ra$	$Ra^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ra$	−2.92
$Ba^{2+} \mid Ba$	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	−2.906
$Ca^{2+} \mid Ca$	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	−2.866
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	−2.713
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	−2.366
$Pu^{3+} \mid Pu$	$Pu^{3} + 3e \rightleftharpoons Pu$	−2.03
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	−1.662
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0.7628
$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0.440
$Cd^{2+} \mid Cd$	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	−0.403
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0.136
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0.126
$D^+ \mid D_2 \mid Pt$	$2D^+ + 2e \rightleftharpoons D_2$	−0.0034
$H^+ \mid H_2 \mid Pt$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0
$S_2O_3^{2-}, S_4O_6^{2-} \mid Pt$	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0.09
$Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.14
$Cu^{2+}, Cu^+ \mid Pt$	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0.153
$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.337
$Fe(CN)_6^{4-}, Fe(CN)_6^{3-} \mid Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.355
$I^- \mid I_2 \mid Pt$	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535
$Fe^{2+}, Fe^{3+} \mid Pt$	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$Hg_2^{2+} \mid Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	+0.792
$Ag^+ \mid Ag$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0.7994
$Hg_2^{2+}, Hg^{2+} \mid Pt$	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.907
$Br^- \mid Br_2 \mid Pt$	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.075
$Mn^{2+}, H^+ \mid MnO_2 \mid Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+ \mid Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl^- \mid Cl_2 \mid Pt$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$Ce^{3+}, Ce^{4+} \mid Pt$	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.70
$Co^{2+}, Co^{3+} \mid Pt$	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.80
$SO_4^{2-}, S_2O_8^{2-} \mid Pt$	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.01
	碱性溶液	
$OH^- \mid Ca(OH)_2 \mid Ca \mid Pt$	$Ca(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^- + Ca$	−3.02
$H_2PO_2^-, HPO_3^{2-}, OH^- \mid Pt$	$HPO_3^{2-} + 2e \rightleftharpoons H_2PO_2^- + 3OH^-$	−1.565
$ZnO_2^{2-}, OH^- \mid Zn$	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	−1.215
$SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^- \mid Pt$	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0.93
$OH^- \mid H_2 \mid Pt$	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	−0.82806
$OH^- \mid Ni(OH)_2 \mid Ni$	$Ni(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$	−0.72
$CO_3^{2-} \mid PbCO_3 \mid Pb$	$PbCO_3 + 2e \rightleftharpoons Pb + CO_3^{2-}$	−0.509
$OH^-, HO_2^- \mid Pt$	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	+0.878

* 更完整严格评述，请参阅国际纯粹与应用化学联合会，电化学学会，G.Charlot 主编，选择常数：水溶液中的氧化还原电位(London: Butterworth & Co.(Publishers)Ltd., 1971)。

17.15 电池电动势的计算

作为一个典型的例子，我们计算 25℃ 时下列电池的电动势：



$$Zn|ZnSO_4(1.0m)||CuSO_4(0.1m)|Cu$$

电池反应是 $Zn+CuSO_4=ZnSO_4+Cu$。当我们从表 17.1 中查得电极电位之后，即可从方程式(17.4)求得标准电动势 E°

$$E^\circ=E_R^\circ-E_L^\circ=+0.337-(-0.763)=+1.100\ \mathrm{V}$$

Nernst 方程变为：

$$E=E^\circ-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a(ZnSO_4)\ a(Cu)}{a(CuSO_4)\ a(Zn)}$$

对于纯固体 $a(Cu)=a(Zn)=1$，所以

$$E=1.100-0.0295\log\frac{a_\pm^2(ZnSO_4)}{a_\pm^2(CuSO_4)}=1.100-0.059\log\frac{a_\pm(ZnSO_4)}{a_\pm(CuSO_4)}$$

由方程式(16.32)，$a_\pm=\gamma_\pm m$。

从表 16.4 可查得 $m=0.10\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$ 时 $CuSO_4$　$\gamma_\pm=0.41$；

$m=1.00\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$ 时 $ZnSO_4$　$\gamma_\pm=0.045$；

故

$$E=1.100-0.059\log\frac{0.045}{0.041}=1.098\ \mathrm{V}$$

上列表明，所提供的活度系数对所用的电解质还是适用的，我们就能从表列的标准电极电位及 Nernst 方程(17.12)来计算出电池的电动势。在许多情况下，使用质量摩尔浓度来代替活度（即假设所有的活度系数都为 1)提供一个 E 的足够的估计值。

例 17.6　试求反应 $2Cu^+=Cu^{2+}+Cu$ 之平衡常数 K_a 是多少？

从例 17.5 及表 17.1 可知：

电极反应	电极电位
$2(Cu^++e=Cu)$	$E^\circ=0.521\mathrm{V}$
$Cu^{2+}+2e=Cu$	$E^\circ=0.337\mathrm{V}$
$2Cu^+=Cu^{2+}+Cu$	$E^\circ=0.184\mathrm{V}$

于是，$\Delta G^\circ=-RT\ln K_a=-2FE^\circ$

$\ln K_a=2(96485\mathrm{Cmol^{-1}})(0.184\mathrm{V})/(8.314\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})(298\mathrm{K})=14.33$

$K_a=1.68\times10^6$

注意在总的电池反应中（不像半电池反应）反应方程式中的电子抵消了。你就可以将两个半电池反应之 E° 值相减，因为 E° 测量的是每一转移电子的自由能。（你可以从 ΔG 值着手进行。）大的 K_a 表明 Cu^+ 在水溶液中是不稳定的。如果把氧化亚铜(Cu_2O)溶解在稀 H_2SO_4 中，则有 Cu^{2+} 进入溶液并沉积出固体铜 Cu。故 $Cu^+|Cu$ 半电池实际上是做不出来的，但正如例 17.5 中所示的那样，我们能够从其他数据间接地研究它。

17.16 溶度积的计算

我们可以把标准电极电位组合起来而求得 E° 因而得到 ΔG° 和盐溶液的平衡常数。这

样，我们就能够计算盐的溶解度甚至对那些溶解度极低使得直接测量产生困难的盐类。

例如 AgI，溶解按：$AgI = Ag^+ + I^-$。溶度积常数是 $K_{SP} = a(Ag^+)a(I^-)$。把 Ag|AgI 电极与 Ag 电极组合起来就可以设计成其净反应相当于碘化银的溶解反应的电池，$Ag|Ag^+, I^-|AgI(s)|Ag$。

电极反应	电极电位
$AgI(s) + e = Ag + I^-$	$E^\circ = -0.1518V$
$Ag^+ + e = Ag$	$E^\circ = +0.7991V$
总反应：$AgI(s) = Ag^+ + I^-$	$E^\circ = -0.9509[E_R - E_L]$

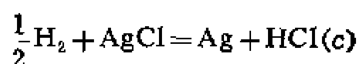
于是，由 $\Delta G^\circ = -|z|F\ E^\circ = -RT\ln K_{SP}$，

$$\log_{10}K_{SP} = \frac{-0.9509\times 96485}{2.303\times 8.314\times 298.2} = -16.07$$

在极稀的 AgI 溶液中活度系数为 1，因此 K_{SP} 就相应于 25℃ 时之溶解度为 $2.17\times 10^{-6}gdm^{-3}$。

17.17 电解质浓差电池

在电池 $Pt|H_2|HCl(c)|AgCl|Ag$ 中，电池反应为：



$$\frac{1}{2}H_2 + AgCl = Ag + HCl(c)$$

在 25℃ 下，用两种不同浓度 c 的 HCl 去测量结果如下：

c(mol dm^{-3})	E(V)	$-\Delta G$(J)
0.0010	0.5795	55920
0.0539	0.3822	36880

若把这样两只具有不同电解质浓度 c 的电池相互对接起来，该组合电池就可写成下列形式：



$$Ag|AgCl|HCl(c_2)|H_2|HCl(c_1)|AgCl|Ag$$

该电池中总的变化可以简单地看成是两分开的电池中所进行的反应间的差：每通入 1 法拉第电量时，有 1 mol 的 HCl 从浓度为 c_2 的溶液中向浓度为 c_1 的溶液中迁移，$HCl(c_2)\to HCl(c_1)$。但要注意，这里没有发生电解质从一边向另一边的直接迁移。由于反应 $HCl + Ag \to AgCl + \frac{1}{2}H_2$，因而 HCl 从由浓度为 c_2 的左边溶液中除去。并由该反应的逆过程将这些 HCl 加入右边。从前面的数据可知，若 $c_1 = 0.001 mol\,dm^{-3}$，$c_2 = 0.0539\ mol\,dm^{-3}$，其 Gibbs 稀释自由能为 $\Delta G = -19040$ J，$E = 0.1973$ V。这个电池就是无迁移浓差电池的一个例子。

如果将不同浓度的两种 HCl 溶液通过一个烧结玻璃塞相互直接接触得到一个有迁移的浓差电池。



$$Ag|AgCl|HCl(c_2)\|HCl(c_1)|AgCl|Ag$$

现在离子可以通过两溶液间的液接界。当 1 法拉第电量通过电池时，部分电量由 H^+ 离子 (t_+F) 输运而通过液接界，另部分电量则由 Cl^- 离子 (t_-F) 输运而逆向通过液接界，t_+ 和 t_- 分别为 H^+ 和 Cl^- 的迁移数。在上述电池中，电极 Cl^- 是可逆的，故有 1 法拉第的

Cl^- 离子离开右边而进入左边的电解质。因此，就有净的 t_+mol 的 HCl 从左向右迁移而该浓差电池的电动势是

$$E=t_+\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} \tag{17.14}$$

或者其电动势正好是无迁移电池的 t_+ 倍。若在另一情况中电极对氢离子是可逆的（氢电极），则在方程式(17.14)中会出现迁移数 t_-。

实际上，上述的讨论并不严格，因为有迁移浓差电池并不是一个可逆电池。总有着扩散过程在液接界处发生，结果产生了液接界电位，从而不能用平衡热力学进行处理。但更加精确的处理表明，方程式(17.14)仍然是电池电动势相当接近的近似值。

17.18 pH的测量

丹麦化学家 Sφrensen 于 1909 年按照氢离子的浓度引入了 pH* 的概念：

$$pH=-\log[H^+] \tag{17.15}$$

Sφrensen 把 pH 的电测量建立在下列电池上 $Pt|H_2|[H^+]$,溶液 X 饱和 KCl 盐桥 $|0.1\,MKCl|Hg_2Cl_2|Hg$,其中 X 为含有待测$[H^+]$的溶液。由方程式 17.12 可知，该电池的电动势为：

$$E=E^\circ-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(H_2)a(Hg_2Cl_2)}{a(X\text{中的}H^+)\,a(Hg)}$$

若纯物质的活度是等于 1,并忽略非理想溶液的校正时，则浓度代替活度，于是电池的电动势为：

$$E=E^{\circ\prime}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{[H^+]} \tag{17.16}$$

式中 $E^{\circ\prime}$ 为$[H^+]=1moldm^{-3}$ 时的电动势。方程式(17.16)还表明在盐桥处的两液接界电位可以准确地相互抵消。

为了避免在定义 pH 标度问题上热力学上没有下定义的单离子活度，我们采用了国际标准惯例所用的 pH 标度法。先指定一个标准溶液 S 的 pH,任何其他液溶 X 的 pH 则可根据这一标准来确定。测出具有 S 及 X 的电池的各自的电动势 E 则：

$$pH(X)=pH(S)+\frac{(E_X-E_S)F}{RT\ln 10} \tag{17.17}$$

对于标准的缓冲溶液及简单盐的稀溶液，测得的 pH 值接近于 $-\log_{10}a_H$,$a_H=\gamma_H m_H$，m_H 为氢离子的质量摩尔浓度，γ_H 可从 Debye-Hückel 方程(16.40)计算出来。

例 17.7 在 25°C 时，浓度为 0.0500 mol kg^{-1} 乙酸钠的乙酸水溶液的 pH 为 4.98。问溶液中氢离子的浓度 m_H 是多少?

离子强度为 $I=0.0500+m_H\approx0.0500molkg^{-1}$.因此 $-\log m_H=-\log a_H+\log\gamma$. 从方程式(16.41)得，$-\log m_H=pH-0.509\sqrt{0.0500}=4.87$,$m_H=1.35\times10^{-5}mol\,kg^{-1}$.如必要的话，用 $I=0.0500+m_H$ 可得到第二近似值.

---

* 关于 pH 测量的标准参考著作请参阅 R. G. Bates 所著，pH 的测定：理论和实验(New York: John Wiley & Sons *Inc*.,1973)。

氢电极是 pH 电测量的第一标准，但是实验室测量大部分总是使用玻璃电极。这种特殊玻璃已经发展到能交换玻璃表面与溶液间的 H^+ 离子，该玻璃浸在溶液之中，H^+（玻璃）$\rightleftharpoons H^+$（溶液）。玻璃电极由一个特殊玻璃做的薄型玻璃球所组成的，球内含有 HCl 溶液，一只 Ag|AgCl 电极或甘汞电极放在该玻璃球内的 HCl 溶液中。当此玻璃球浸到待测 pH 的溶液中时，因玻璃膜两表面上$[H^+]$的不同而产生了电位差。将玻璃电极配上一个标准电极。整个电池的电动势是用一个高输入阻抗的电子管伏特计测量，而后者忽略流过电池的微小电流。

采用玻璃电极测量氢离子的极大方便促进了许多其他品种的离子选择电极的发展。用这些特殊的电极人们可以广泛地测量溶液中各种离子浓度的变化，而 pH 计提供了这种电位计的电路。

17.19 生物膜电位

在动物和植物生命细胞膜的边界通常存在着电位差。这些电位有着不同的起因和许多重要的生理功能。基础电化学是生命细胞和器官任何电学性质研究的基础。

图 17.8 描绘一个具有不同种类离子的细胞，它的浓度在膜内以 c_i^α 表示，在膜外以 c_i^β 表示。若膜对所有离子可渗透，则当膜两边每一种离子化学势均相同时将会达到平衡。在这种情况下跨越膜平衡的电位将等于零，$\Delta\Phi=0$。然而，假定这里只有下标为 k 的一种离子可以通过膜。其平衡条件是该种离子在膜两边的电化学势应当相同，$\tilde{\mu}_K^\alpha=\tilde{\mu}_K^\beta$。因此从方程式(17.1)可得到：

$$\mu_K^\alpha+z_K F\Phi^\alpha=\mu_K^\beta+z_K F\Phi^\beta \tag{17.18}$$

因为 $\mu_K=\mu_K^\circ+RT\ln a_K$，$a_K$ 为 k 离子的活度，所以方程式(17.18)变为：

$$\Delta\Phi=\Phi^\beta-\Phi^\alpha=\frac{RT}{z_K F}\ln\frac{a_K^\alpha}{a_K^\beta}$$

在稀溶液中，活度比近似接近于浓度比，即 $a_K^\alpha/a_K^\beta\approx c_K^\alpha/c_K^\beta$，
故

$$\Delta\Phi=\frac{RT}{z_k F}\ln\frac{c_k^\alpha}{c_k^\beta} \tag{17.19}$$

该电位差对于阻碍膜两边因扩散而导致 k 离子浓度均等化正好是必需的。这就有可能去固定方程式(17.19)中的浓度比，因此相应选择比的平衡 $\Delta\Phi$ 就被建立。该电位 $\Delta\Phi$ 有时被称为 Nernst 方程。

典型的哺乳动物的神经细胞膜在处于静止状态时可渗透 K^+ 离子，而对 Na^+，Cl^- 及其他离子相对来说不能透过。细胞内$[K^+]$的浓度大约是外面的$[K^+]$浓度 20 倍。因此，从方程式(17.19)可求得 25℃ 时通过膜的平衡电位大约是：

$$\Delta\Phi=\frac{(8.31\,\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}})\ (298\,\mathrm{K})}{96485\,\mathrm{C\ mol^{-1}}}\ln\left(\frac{1}{20}\right)=25.7\ln\left(\frac{1}{20}\right)=-78\ \mathrm{mV}$$

（膜内相对膜外为负值）。该$\Delta\Phi$ 接近于实验观察值，并且对于一个初级近似，该神经膜电位可以看成是 K^+ 平衡电位。然而，严密的考虑指出，由于膜对 K^+之外的其他离子也可渗透到某种程度，必须把所有观察到的电位看成是体系的稳态电位，在该体系中 K^+ 的渗

透性明显大于任何其他离子。

当各种不同的离子都能以不同速率渗透时，平衡条件不再固定其膜电位值。代之而起的是所有离子的总电流等于零的稳态。对于薄膜模型，David Goldman 于 1943 年提出了一个好的近似解法，在此溶液中膜中的电场可简单地变成$(\Phi^{\alpha}-\Phi^{\beta})/\delta$，其中$\delta$为图 17.8 中所示的膜厚。Goldman 方程为：

$$\Delta\Phi=\frac{RT}{F}\ln\frac{\Sigma D_p c_p(\delta)+\Sigma D_n c_n(o)}{\Sigma D_p c_p(o)+\Sigma D_n c_n(\delta)} \tag{17.20}$$

式中c_p和c_n分别指细胞外部(o)及细胞内部(δ)的正离子及负离子的浓度，D_p和D_n分别是膜中相应的扩散系数。

例 17.8 在蛙的肌肉细胞中，离子浓度（以 $mmoldm^{-3}$ 表示）如下表：

	$c(K^+)$	$c(Na^+)$	$c(Cl^-)$
内 部	125	15	1.2
外 部	2.5	120	120

扩散系数 $D(K^+)=6.0\times10^{-10}$，$D(Na^+)=3.5\times10^{-10}$，$D(Cl^-)=1.0\times10^{-9}cm^2s^{-1}$。计算 25°C时的稳态膜电位。

$$\Delta\Phi=0.0257V\ \ln\frac{(6\times125)+(3.5\times15)+10(120)}{(6\times2.5)+(3.5\times120)+10(1.2)}=0.0385V=38.5mV$$



图 17.8 α 和 β 两种溶液由厚度为 δ 的膜分开。在 α 相及 β 相各自的内部浓度 c 和电位 Φ 是均匀的

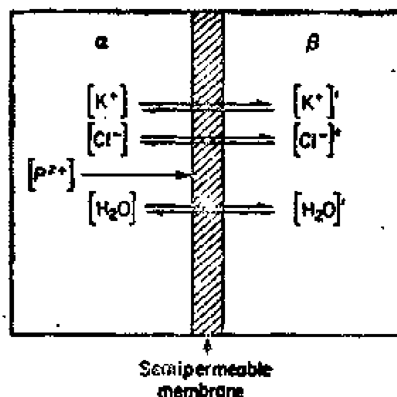


图 17.9 高聚物阳离子 P^{z+} 和中性盐 KCl 之间的 Donnan 膜平衡

在平衡时穿过膜还可以产生另一种电位，不过这种膜只能对溶剂和一些离子可渗透，而不是所有离子。例如，蛋白质分子因其 pH 的不同可携带有很大数目的正电荷和负电荷。假定蛋白质 P^{z+} 带有 z^+ 净的正电荷。细胞内的蛋白质不能通过膜。则要求负离子例如 Cl^- 离子去补偿细胞内的这些正电荷。换言之，由于细胞溶体内带电蛋白质分子的存在可使膜两边一些小的可渗离子的浓度发生相当大的改变。该体系的例子如图 17.9 所示。

F.G.Donnan 于 1911 年首先提出了这种类型的膜平衡理论。一些 1—1 价盐(KCl, NaCl)和细胞内带 z^+ 价电荷的蛋白质的有代表性的浓度差和电位列于表 17.2 中。Donnan 电位是一个平衡值并且在实际生物细胞中稳态比平衡条件更为普遍。

表17.2* 25℃时 Dannan 膜平衡的一些例子

浓度(mol dm^{-3})				$\frac{c_+(0)}{c_+(\delta)}=\frac{c_-(\delta)}{c_-(0)}$	$\Delta\Phi$(mV)
$z^+c(P^{z+})$	$c_+(0)=c_-(0)$	$c_+(\delta)$	$c_-(\delta)$		
0.002	0.0010	0.00041	0.00241	2.44	22.90
	0.0100	0.00905	0.01105	1.10	2.56
	0.100	0.0990	0.1010	1.01	2.58
0.02	0.0010	0.00005	0.02005	20.05	76.96
	0.0100	0.00414	0.02414	2.41	22.65
	0.100	0.0905	0.1105	1.10	2.56

17.20 神经传导

神经细胞相互间以及与肌肉间的信息交流是借叫做动作电位发出的电脉冲，从细胞体一直传递到叫做轴突的管状纤维而进行的。1850年，Helmholtz 在蛙神经中首次测得神经传导的速度为 30 m·s^{-1}.在此速度下，大约持续 10^{-3}s 的电去极化脉冲沿着轴突移动。当处于静止状态时，通过轴突膜的电位差约$\Delta\Phi=-70$ mV（以内部为负值）。这一数值接近于 K^+ 离子的 Nernst 平衡电位。当神经"激发起"动作电位时，位于轴突与细胞体（轴突小丘）连接处之膜区因 Na^+ 离子的传导而经历一个明显的增大。Na^+ 离子受高电化学电位梯度的驱动而骤然流过膜。膜对 K^+ 离子的渗透性也增加。结果，通过膜的电位 $\Delta\Phi$ 首先下降为零并随后升高直至达到大约 $\Delta\Phi=50$ mV.此值实际上接近于因轴突内外不同[Na^+]浓度所引起的 Na^+ 的 Nernst 电位。动作电位的形状如图 17.10 所示。

越过 7 nm 厚的膜的 70 mV 的电位差可给出 10^5Vcm^{-1} 的电场强度。当这一高电场强度突然下降时，膜中的槽道打开以允许 Na^+ 离子通过。控制这些槽道大门的分子机理尚不清楚，但是它很可能与由于大的电场变化所引起的蛋白质分子的构象变化有关。

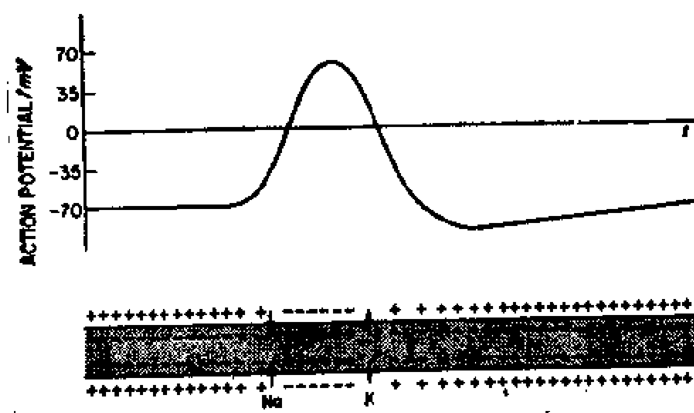


图17.10 在固定的神经细胞膜中，动作电位与时间的函数关系

* 取自 Charles Tanford 所著《大分子物理化学》(New York: John Wiley & Sons, Inc., 1961)。

轴突的内部是一良电导体。因此，膜去极化作用的初始区域沿着轴突（方向）传播就是电流的结果。当新区域的膜变成去极化时，它们的“钠门”又依次打开；因此高传导速度的神经脉冲又激发了。

过剩的钠离子由“钠泵”抽出轴突内部，该“钠泵”利用腺苷三磷酸(ATP)的水解自由能以对抗它们浓度梯度（活化迁移）的方向“吸取”Na^+离子。故动作电位本身利用了已经贮藏在通过膜的离子梯度中的自由能，但此自由能最终必须由 ATP 来提供，ATP 是钠泵工作的燃料。人类大脑需要大约 25 W 的能量，几乎所有这些能量都用于开动钠泵。

习　题

1. 电池 $Ag|Ag_2SO_4(s)|$ 饱和 Ag_2SO_4 溶液，$Hg_2SO_4|Hg_2SO_4(s)|Hg$，在 25°C 时的电动势 $E=0.140$ V，$dE/dT=0.00015VK^{-1}$。(a) 写出电池反应式。(b) 电池反应的 ΔG，ΔS 及 ΔH 为多少？(c)各 1 mol 的 Hg，$Ag_2SO_4(s)$，$Hg_2SO_4(s)$ 以及这两种盐的一些饱和溶液在 25°C 时混合，问存在于平衡中的固相将是什么？其含量为多少？
2. 电池 $H_2(P^\circ)|HCl(0.01m)|AgCl(c)|Ag$ 的电动势为 $E(V)=-0.0960+1.90\times10^{-3}T-3.04\times10^{-6}T^2$，该电池反应是什么？计算 275，300 和 325 K 时该反应的 ΔG，ΔH，ΔS 及 ΔC_p？
3. 在上题的电池中，如果 P_{H_2} 分别为 $10P^\circ$；$100P^\circ$(300K 时 $P^\circ=101.32$ kPa)计算该电池的电动势E。
4. 用一个氢电极和一个甘汞电极在山顶上测量溶液的 pH，山顶的压力为 6.666 k Pa，在该大气压下，允许电极上有 H_2 冒出。一位来自低地参观的科学家发现 pH 为 4.00，但他忘了校正压力，问正确的 pH 值为多少？
5. 在 25°C，电池 $H_2(P)|0.100\ m\ HCl|HgCl|Hg$ 的电动势是 pH 的函数

P(MPa)	0.10132	3.840	5.228	11.17	29.04	74.15	104.9
E(mV)	399.0	445.6	449.6	459.6	473.4	489.3	497.5

计算 H_2 的逸度系数($\gamma=f/P$)，并在给出的压力范围内作出 $\gamma(P)\sim P$ 关系图。

6. H. S. Harned 和 G. Ehlers [*J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1350(1932)]测得 25°C 时电池 $H_2(Pt)|HCl(m)|AgCl|Ag$ 的电动势如下表（参阅图 17.6）

m(molkg^{-1})	0.01002	0.01031	0.04986	0.09642	0.20300
E(V)	0.46376	0.46228	0.38582	0.35393	0.31774

计算不同浓度 HCl 的活度系数 $\gamma_\pm$，并与 Debye-Hückel方程(16.41)的值加以比较。

7. 电池 $H_2(Pt)|KOH(m_1),KCl(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)$的 E°，可用来测定 $K_W=[H^+][OH^-]$。在 25°C 时

m_1(mol kg^{-1})	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100
m_2(mol kg^{-1})	0.0100	0.0200	0.0300	0.0400
E_1(V)	1.05069	1.03295	1.02258	1.01521

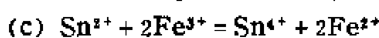
且 $AgCl(s)+\frac{1}{2}H_2(g)\rightarrow Ag(s)+H^++Cl^-$, $E_2^\ominus=0.2224V$，在 25℃（用 $m=m_1+m_2$ 按习惯 6 的方法测定 $E_1^\ominus$）试从 $E_1^\ominus-E_2^\ominus$ 求出 K_W。

8. 298 K 时，计算 $2H^+(aq)+D_2=H_2+2D^+(aq)$ 的 K_a（参阅表 17.1）该反应的 ΔG° 是多少？

9. 按下列电池反应设计电池，并计算这些电池的电动势 E°（参阅表 17.1）


(a) $H_2(g)+I_2(s)=2HI(aq)$


(b) $2I^-+S_2O_8^{2-}=I_2+2SO_4^{2-}$


(c) $Sn^{2+}+2Fe^{3+}=Sn^{4+}+2Fe^{2+}$


(d) $Pb^{2+}+CO_3^{2-}=PbCO_3(s)$

. 25℃时，$I_2(s)$在水中的溶解度为 0.0013 mol dm^{-3}，对于反应：


$$I_2(s)+2e=2I^- \qquad E^\circ=0.5355V$$


$$I_3^-+2e=3I^- \qquad E^\circ=0.5365V$$

问 I_2 在 1.0 mol dm^{-3} KI 的饱和溶液中，$[I_3^-]$的平衡浓度是什么？

11. 计算电池 Pt|Cu|$CuSO_4$(0.01moldm^{-3})||$ZnSO_4$(0.05moldm^{-3}|Zn|Pt 的电动势($\gamma_\pm$ 见表 16.4)。

12. 燃料电池中进行的反应为 $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O(l)$

(a) 画出该电池的略图。

(b) 25℃该电池反应的 E° 为多少？

13. 一种含铁的蛋白质细胞色素 c 的反应为 Fe(Ⅲ)+e=Fe(Ⅱ)在 25℃ pH 为 7 时，其 $E^\circ=-5.25V$，今设计下列电池：


Pt|H_2|H^+(pH7),cyt$c$(Ⅲ),cyt$c$(Ⅱ)|Pt

问 25℃时该电池的电动势是多少？将氢气泡通过一个镀铂的铂电极通到 pH 为 7 的 0.10moldm^{-3} cyt c 溶液中去，达平衡时，cyt c(Ⅲ)/cyt$c$(Ⅱ)之比为多少？

14. 25℃时，半电池 Pt|Sn^{2+},Sn^{4+} 的 E° 是 0.140V，在 $P=101.325$ k Pa 下，将氢气泡通过初始 HCl 为 0.100 mol dm^{-3} 及 Sn^{4+} 为 0.100 mol dm^{-3} 的溶液中，问平衡时 Sn^{4+} 的浓度为多少？

15. 氢气泡通入初始为 0.100 mol dm^{-3} 的 Sn^{2+} 溶液中，若保持溶液的 pH 为 7，求平衡时 Sn^{2+} 离子的浓度为多少？

16. 电池：Cd-Hg(m_1)|$CdSO_4$|Cd-Hg(m_2)可以用来测定镉汞齐中镉的活度系数：

10^4m_1(mol kg^{-1})	889.6	88.96	8.896	0.8896
10^4m_2(mol kg^{-1})	88.96	8.896	0.8896	0.08896
E(V)	0.02966	0.02960	0.02956	0.02950

计算上述浓度下 Cd 在汞齐中的活度系数 γ。

17. 请预言下列实验是什么化学反应？

(a) 1mol dm^{-3}$Ce(SO_4)_2$ 放入 1mol dm^{-3} 中

(b) Pb 棒浸在 1mol dm^{-3} $AgNO_3$中

(c) Zn 棒浸在 1mol dm^{-3} $Pb(NO_3)_2$ 中

(d) Pb 棒浸在 1mol dm^{-3} HCl 中

18. Zn|Zn^{2+} 和 Co|Co^{2+} 的 E° 分别为 −0.76 V 和 −0.28 V，今用铂电极电解初始浓度为 1mol dm^{-3} 的 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 溶液，当 Zn^{2+} 开始沉积时 Co^{2+} 的近似浓度为多少？

19. 0.01 mol dm^{-3} 的 $Hg(NO_3)_2$ 和 0.01mol dm^{-3} 的 $Fe(NO_3)_2$ 溶液在 25℃时等体积混合，在该

溶液中 Fe^{3+} 的平衡浓度是多少?

20. 在不同温度下测得电池 $Pt|H_2(P^\circ)|NaOH, NaCl|AgCl|Ag$ 的标准电动势 E° 如下表所示。该电池的反应是什么？计算 298.15 K 时该电池反应的 ΔG°，ΔH° 及 ΔS°[J. Chem. Soc., Faraday Trans. *I*, 69,948(1973)]

T(K)	293.15	298.15	303.15
E°(V)	1.04774	1.04864	1.04942

第 18 章　表面和胶体

Thomas Graham 在 1861 年引用了“胶体”这一词(由希腊文胶状物而来)来描述一种物料中的悬浮体,这种悬浮体能长期放置而不分离.因而胶体包含一个分散相和一个分散介质. 被分散的物料的颗粒如小于 0.2μm 则被归属于胶体状态. 使用自然光的显微镜其分辨极限约为 0.2μm. 因此直接观察胶体粒子通常要求使用电子显微镜，但有时暗视野中借助于散射光，它们也可被光学显微镜观察到.

胶体悬浮体叫溶胶. 如果大体积分散相能自发进入分散介质则称为亲液溶胶. 例如蛋白质溶于水或橡胶溶于苯. 这样一些高聚物溶液，它们所显示的许多胶体悬浮体的物理性质，是由于溶质的高分子质量. 基本不溶解物料的胶体悬浮体称为憎液溶胶. 它们可用凝聚或者分散法来制备. 简而言之，悬浮胶体的稳定性是由于粒子带有相同的电荷，因而彼此不能相互靠近而凝结.

在胶体的研究中最重要的是表面性质. 例如设想一个直径(d)为 10mm 的小球，分割成为胶体尺寸的 10^{15} 个直径为 0.1μm 的小球. 其表面对体积比率为 $\pi d^2/\frac{1}{6}\pi d^3=6/d$. 对于大球，比率为 0.6mm^{-1}；而胶体小球的比率为 $6\times10^4\text{mm}^{-1}$. 大球面积为 $10^2\pi\text{mm}^2$；而胶体小球的总面积为 $10^7\pi\text{mm}^2$.

处于界面上或靠近界面的物质与处于内部相的物质状态是不相同的，因此要求用一些附加的热力学量，如表面张力 γ 来描述表面和胶体的平衡性质.

18.1　表面张力

图 18.1(a) 描述一种液体与其蒸气相接触的情况. 在界面上的分子受到一种朝向液体

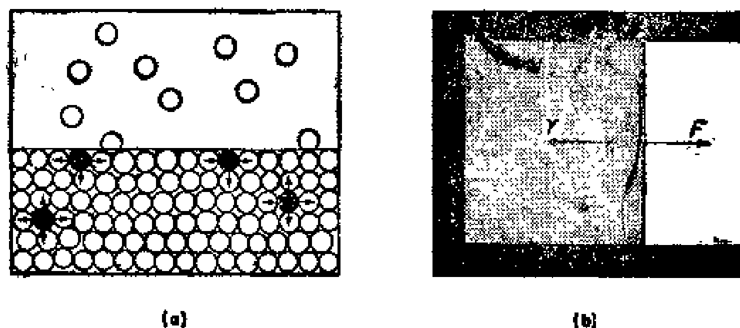


图 18.1　(a) 液体-蒸气界面，由于扩大界面从内部移出更多分子至表面须要对体系作功. (b)液体蒸气界面俯视图，为扩大界面所作的功须要有一个对抗表面张力 γ 的力

内部的净吸引力. 为了扩大界面的面积，须把分子从内部迁移到界面区域，因而要对体系作功以克服液体的内聚力. 所以液界面上比起体相的液体具有较高的化学势.

在1805年Thomas Young 用了一种表面上受张力拉伸作用下的假想膜来说明表面的力学性质。张力是一种负的压力，而压力是作用在每单位面积上的力，因此表面张力γ是单位长度上的力，其SI单位是Nm^{-1}，对于一个平面，表面张力是与表面平行，同时垂直作用在表面各处的单位长度直线上的一种作用力。表面张力反抗表面积的任何扩展。

分开α和β两个相的界面是一个小的但有一定厚度（约为1nm）的区，在其中由α到β的性质逐步有变化。Young的重要贡献是指出了这样一种与界面区域有关的力学性质，能用一种无限薄的拉伸膜的理想模型来代替。分开两相间的平面部位称为*张力表面*。可以严格证明表面层的性质是完全足以确定(1)张力表面的位置和(2)作用在其中的表面张力的值。图18.1(b) 表示了张力表面的图像。肥皂膜可以作为一个例子，但在这种情况有两个表面，每边有一个。

扩大体系表面积da所作的功为

$$dw = d\gamma a \tag{18.1}$$

在恒温和恒容的条件下，对体系所作的功，增加体系的Helmholtz自由能$dw=da$.因此我们能把表面张力看成$\gamma=\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{T,V}$. 注意$\gamma$的单位$N\cdot m^{-1}$与$J\cdot m^{-2}$是等同的。

18.2 Young和Laplace方程

表面张力的概念是开辟科学领域进展的意义深重的简化概念之一。Young和稍后的Laplace，用这概念能清楚地导出在两相间弯曲表面上的力学平衡条件。图18.2显示具有半径r的球形表面分开α和β相。

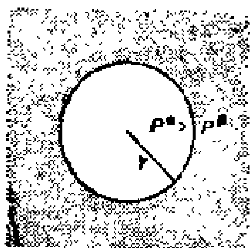


图18.2 在平衡时通过弯曲相界有一个压力差

对于球形表面。Young与Lapace方程为

$$\Delta P = P^\alpha - P^\beta = 2\gamma/r \tag{18.2}$$

这一方程指示，由于一个具有曲率半径r的球形表面上表面张力的存在，于两种流体之间在不同压力P^α与P^β下保持着力学平衡。（注意在凹形表面一边的流体，其压力为P^α，要大于在凸形表面一边的压力P^β)。在平面的表面的情况下，其曲率半径趋向于无穷大，平衡条件简化为$P^\alpha=P^\beta$。

我们可以这样来推导Young-Laplace方程，假设α相的体积在可逆膨胀的条件下增加一个微小体积dV，须对外作功$dw=(P^\alpha-P^\beta)dV$。由式(18.1)这个功也等于γda。球体积$V=\frac{4}{3}\pi r^3$，和面积$a=4\pi r^2$。$dV=4\pi r^2dr$和$da=8\pi rdr$，因此$(P^\alpha-P^\beta)4\pi r^2dr=\gamma 8\pi rdr$，从而可得到Young-Laplace方程为$P^\alpha-P^\beta=2\gamma/r$。

例18.1 具有$r=1.00\times10^{-4}$m的汞滴的表面上ΔP为若干?

因在293K时汞-气界面$\gamma=476\times10^{-3}N\cdot m^{-2}$，因此

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2(476\times10^{-3})}{1.00\times10^{-4}} = 9.52\times10^{3}Nm^{-2}(Pa)$$

(注意：这是跨过界面的静压差，当然不是指汞之蒸气压，它是一个可观的压力，约为0.1 P°。)

18.3 毛细现象

在毛细管中液体的升高或降低以及用它来测定液体的表面张力,可由基本方程(18.2)作定量处理。液体在玻璃毛细管中是升高(如水)还是下降(如汞),取决于液体分子间的内聚力与液体和管壁之间粘附力的相对大小。这些力决定液体与管壁之间所成的接触角 θ(图 18.3)。若此角小于 90°,则这一液体称为润湿表面并形成了凹形弯月面。若接触角大于 90°,则该液体不润湿表面并形成凸形弯月面。

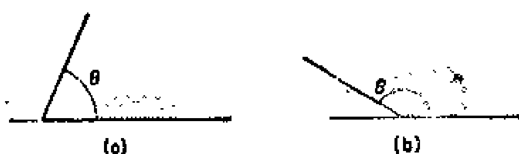


图 18.3 液-固接触角 θ;
(a)液体润湿表面,$\theta<90°$;
(b)液体不润湿表面,$\theta>90°$。

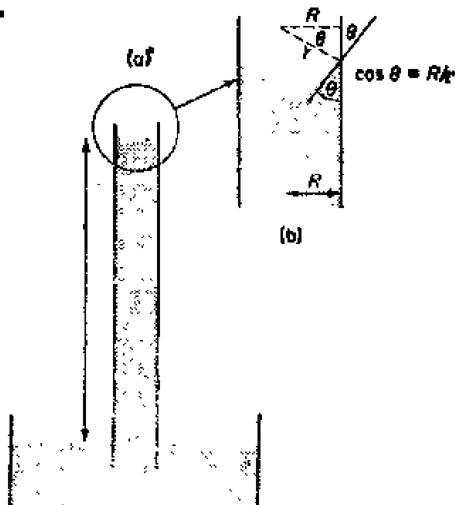


图 18.4 当接触角 $\theta<90°$时,在毛细管内形成凹液面同时液体的升高值是其表面张力的量度

凹形弯月面的产生导致液体在毛细管中上升,反之,凸形弯月面则导致液体在毛细管中降低。如图 18.4(a) 所示,一旦弯月面形成,在弯曲表面下之液体压力 P^{β} 低于在平表面下的压力 P^{α}。液体因此在毛细管中上升,直到液柱之重量正好与压力差 $\Delta P=P^{\alpha}-P^{\beta}$ 抵消面恢复了流体静力学的平衡。这液柱充当流体压力计,记录了弯月面内外压力差。

在图 18.4(b)中,设想一个圆柱形管,其半径 R 是足够的小,以致可将弯月液面当作一个半径为 r 的球形表面。由于 $\cos\theta=R/r$,从方程(18.2)可得 $\Delta P=(2\,r\cos\theta)/R$。假如毛细管升高为 h,液体和空气的密度分别为 ρ 及 ρ_0,则液体水柱的重量为 $\pi R^2 g\,h(\rho-\rho_0)$,其中 g 为重力加速度。单位面积上的力为 $gh(\rho-\rho_0)$与压力差相平衡,因此

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{R}=gh(\rho-\rho_0),$$

和

$$\gamma=\frac{1}{2}gh(\rho-\rho_0)\frac{R}{\cos\theta} \tag{18.3}$$

方程(18.3)应当作弯月面底以上的液体重量的校正。作为一级近似处理,弯月面作为具有半径 R 或体积为 $\frac{2}{3}\pi R^3$ 的半球,因此这液体的体积为 $\pi R^3-\frac{2}{3}\pi R^3=\frac{1}{3}\pi R^3$,同时,方程(18.3)变为:

$$\gamma=\frac{g(\rho-\rho_{0})R}{2\cos\theta}\left(h+\frac{R}{3}\right) \tag{18.4}$$

对于粗毛细管，假设弯月面具有球形表面不是一个好的近似，但校正因子已被计算出。当所有必要的校正都已作出，毛细管上升法可能是测量表面张力中最精确的方法，可达万分之二的精度。某些其他方法，如最大气泡压力法、滴重法和 du Noüy 环法，包含在本章末习题中。

在表 18.1 中提供了一些表面张力数值范围的概念，一些大的内聚力之液体具有特别高的表面张力。水因有氢键结构使它具有比大多数通常的液体较高的 γ，但熔融金属的 γ 则有更高的数量级。

表 18.1 液体的表面张力

A. 纯物质在 293 K 时的表面张力($Nm^{-1}\times10^{-3}$)

异丙烷	13.7	四氯化碳	26.7
羰基镍	14.6	苯	28.9
乙醚	17.1	碘乙烷	29.9
正己烷	18.4	二硫化碳	32.3
乙硫醇	21.8	二碘甲烷	50.8
溴乙烷	24.2	水	72.8

B. 液态金属和熔融盐的表面张力($Nm^{-1}\times10^{-3}$)

	T(K)	γ		T(K)	γ
Hg	273	476	NaBr	1273	88
Ag	1243	800	NaCl	1273	98
Au	1343	1000	AgCl	725	126
Cu	1403	1100	NaF	1283	260

例 18.2 从表 18.1 中得 273 K 时汞的表面张力计算在 1.0mm 直径玻璃管中汞的毛细下降，假定接触角是 140°。

由方程(18.4)，因 $\rho\ll\rho$，

$$h=\frac{2\gamma\cos\theta}{g\rho R}-\frac{R}{3}=\frac{2(0.476\text{Nm}^{-1})(-0.766)}{(9.80\text{m}\cdot\text{s}^{-2})(13.59\times10^{3}\text{kgm}^{-3})(0.50\times10^{-3}\text{m})}-\frac{0.5\times10^{-3}\text{m}}{3}$$

$$=(-10.9-0.2)\times10^{-3}=-11\times10^{-3}\text{m}=-11\text{mm}$$

例 18.3 在 293 K 时，需要什么样的真空度才使最小孔的直径为 4.0μm 的烧结玻璃滤器中的水全部抽走?

当毛细管孔口生成气泡时，其生成的半球形气泡具有与毛细管相等的半径时压力达到最大。其压力由方程式(18.2)表示为

$$\Delta P=\frac{2\gamma}{r}=\frac{2(72.8\times10^{-3}\text{Nm}^{-1})}{2.0\times10^{-6}\text{m}}=7.28\times10^{4}\text{Nm}^{-2}(\text{Pa})=73\text{k Pa}$$

这是从孔口抽走水时所需的压力，该压力低于 $P^{\circ}=101.3$kPa。

18.4 小液滴的蒸气压提高——Kelvin 方程

表面张力的一个颇有兴趣的结论是当液体以小滴珠形式存在时，其蒸气压要高于水平表面的液体。这一结论首先由 William Thomson(Kelvin) 于1871 年导出。

考虑一个其有曲率为 $1/r$ 的球形液滴与其蒸气平衡，由式(18.2)达到力学平衡的条件是

$$dP''-dP'=d\left(\frac{\partial\gamma}{r}\right) \tag{18.5}$$

对于两相之间的物理化学平衡，$\mu'_i=\mu''_i$ 或 $d\mu'_i=d\mu''_i$。从 $d\mu_i=-S_i dT+V_i dP$，在恒温时，$V'_i dP'=V''_i dP''$。代入式(18.5)得

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)=\left(\frac{V'_i-V''_i}{V''_i}\right)dP' \tag{18.6}$$

与 V'_i 相比，我们可忽略液体的摩尔体积 V''_i，并将前者作为理想气体体积处理，$V'_i=RT/P'$，则式(18.6)变为 $d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)=\left(\frac{RT}{V''_i}\right)\Big/\frac{dP'}{P'}$。这一方程这样积分，将 V''_i 作为常数，

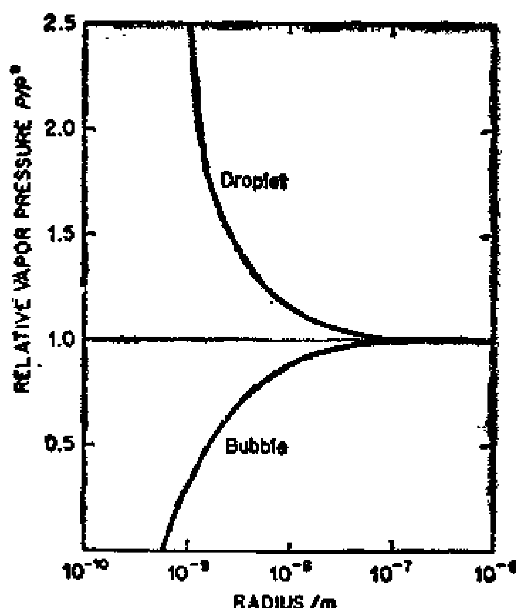


图 18.5 由 Kelvin 方程(18.7)计算曲率对水的蒸气压的影响，球形液滴和在球形气泡中的相对蒸气压（相对于平面表面）对曲率半径作图

从零曲率($P'=P^{\circ}$=正常蒸气压）积分至曲率为$\frac{1}{r}$（这时蒸气压为 P)。由此得到 Kelvin 方程

$$\ln\frac{P}{P^{\circ}}=\frac{2\gamma}{r}\frac{V''_i}{RT}=\frac{2M\gamma}{RT\rho r} \tag{18.7}$$

其中 $V''_i=M/P$，M 为摩尔质量，ρ 为液体密度。借助于 9.5 节中推导的蒸气压与溶解度的关系，也可推导得到一个关于小颗粒溶解度的类似方程式。Kelvin 的结论已被实验所证

实.小液滴有比大体积液体更高的蒸气压，同样小颗粒固体要比大块固体有更高的溶解度。

在液体中形成的蒸气泡是与蒸气中形成液滴正好相反。气泡界面的曲率为负的，在Kelvin方程(18.7)中$1/r$变成$-1/r$.因此在气泡中平衡蒸气压要低于平面液体表面的蒸气压。图18.5表示液滴和气泡两者表面曲率对于水的蒸气压的影响。

例18.4 水在$P^\circ=101.3$ kPa时于373 K沸腾，在该温度它的表面张力$\gamma=0.0580$N/m. 在蒸气泡内含有50个H_2O分子时水的蒸气压为多少?

50个H_2O分子在373K和P°时具有体积$V=(50/L)(22.414\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})(373/273)=2.54\times10^{-24}\text{m}^3$. 气泡的半径从$\frac{4}{3}\pi r^3=2.54\times10^{-24}$中求出$r=8.46\times10^{-9}$m.

由Kelvin方程(18.7)

$$\ln(P/P^\circ)=-2M\gamma/RT\rho r$$

$$=\frac{-2(18.0\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(58.0\times10^{-3}\text{Nm}^{-1})}{(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(373\text{K})(0.950\times10^{3}\text{kgm}^{-3})(8.46\times10^{-9}\text{m})}$$

$\ln(P/P^\circ)=-0.0838, P/P^\circ=0.920, P=93.2$kPa

这一结果导致一个矛盾的问题：新相是如何从旧相产生的。例如，若一容器装有水蒸气，其压力稍低于饱和水蒸气的压力，令其突然受冷（可以是绝热膨胀致冷，就像Wilson雾室中那样），则蒸气对液体水而言将变为过饱和，我们会预期发生蒸气凝结。一个合理的凝结分子图像是：水分子合在一起形成一个微滴，这个新相萌芽由于蒸气中其他分子的撞击而增大.然而Kelvin方程表明,直径小于10^{-6}mm的微滴具有的蒸气压比大体积液体的高出许多倍。对这初生萌芽来说，盛器中蒸气远未达到过饱和，这初生萌芽滴必然立即再蒸发，所以在平衡压力下或稍高于平衡压的情况下，欲产生一个新相将是不可能的。

有两个说法避免这种窘境。第一种说法，热力学第二定律具有统计的基础。任何体系在平衡时，在平均条件附近经常有微观的涨落现象。于是经常有一个适当的涨落，可能导致形成一个新相的稳定萌芽。这样的涨落几率是$e^{-\Delta S/K}$，其中ΔS是偏离平衡值的熵值。这种涨落机理叫做瞬时成核作用。然而大多数情况下，此几率$e^{-\Delta S/K}$是太小了。更可能的说法是尘埃粒子作为在过饱和蒸气中的凝结核心。对于液体温度升高到其沸点以上时，气泡的形成，很可能是容器表面上吸附的气体作为核心的结果。Wilson雾室中蒸气的凝结则是沿着电离质点的行迹而发生的。

18.5 溶液的表面张力

溶质加到纯溶剂中，不是降低就是升高其表面张力，这要看溶质的相对浓度在表面层里大还是在溶液本体里大。例如，在298 K正丁酸$CH_3CH_2CH_2COOH$在水中的稀溶液之表面张力如图18.6所示.这种脂肪酸含有一个极性基团头和一个碳氢链的尾巴.由于部分定向的脂肪酸分子在溶液表面浓集而使体系的自由能降低到最小。比起纯液体来扩大这样一种溶液的表面,要容易一些,因为扩大允许更多的脂肪酸分子进入表面层，从而使自由能进一步降低。纯水的表面张力由于加入脂肪酸而显著下降。脂肪酸被称为*正吸附*在表面上。

令n_{21}为溶质(2)在表面层相对于在溶液中均匀组成的过剩量，则溶质在界面的吸附而自由能的降低为$n_{21}d\mu_2$，其中μ_2为溶质的化学势。在表面上自由能的降低等于$-\alpha d\gamma$,

其中 a 为表面积而 $-d\gamma$ 为表面张力的的降低。因此 $n_{21}d\mu_2=-a d\gamma$。单位面积的表面过剩为 $\Gamma_{21}=n_{21}/a$，故

$$\Gamma_{21}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right)_T \qquad (18.8)$$

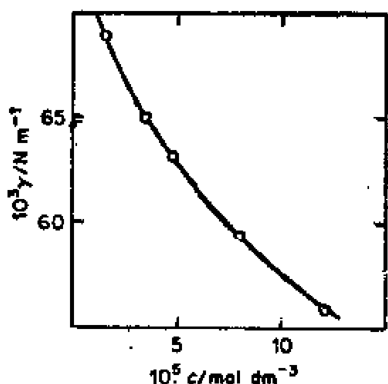


图 18.6 在 298K 时正丁酸溶液的表面张力与浓度的函数关系

因为整个过程在恒定温度 T 条件下进行，所以式中使用了偏导数，这一方程被称为 Gibbs 吸附等温式。

对于稀溶液我们可以类似于式(10.3)用 c 代替 X。得到 $d\mu_2=RT d\ln c_2$，因此式(18.8)变为

$$\Gamma_{21}=\frac{-1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln c}\right)_T=\frac{-c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T \qquad (18.9)$$

例 18.5 从图 18.6 中的数据，计算 298K 时正丁酸在水中浓度为 $5.0\times10^{-5}mol\ dm^{-3}$ 时的 Γ_{21}

在浓度 $c=5.0\times10^{-5}mol\ dm^{-3}$ 时表面张力曲线的斜率为 $(\partial\gamma/\partial c)=-0.135\ Nm^2mol^{-1}$。则从式(18.9)

$$\Gamma_{21}=\frac{-5.0\times10^{-2}moldm^{-3}}{(8.314JK^{-1}mol^{-1})(298K)}=(-0.135Nm^2mol^{-1})=2.7\times10^{-6}mol\ m^{-2}$$

这个数值相当于脂肪酸的表面过剩约为 16×10^{17} 个分子/m^2，或者每个脂肪酸分子占有的平均表面积约为 $0.6nm^2$。

18.6 不溶性表面膜

在 1917 年，Irving Langmuir 设计出在液体上表面膜所产生表面压的测量方法。他设计的膜天平的基本样子如图 18.7 所示。固定浮片，可以是一个云母片，浮在水的表面，同时被吊在一个扭力丝上。在浮片的尾端系上一个铂箔做的细条或者涂蜡线，它躺在水

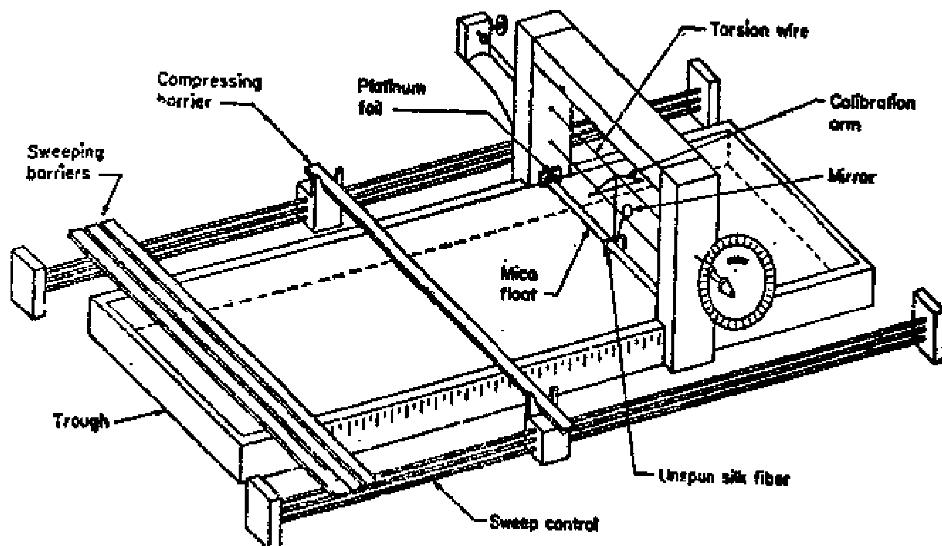


图 18.7 Langmuir 膜天平用来测量与面积的函关系的表面压

的表面上，同时把浮片的尾端与水槽的一边相联，以阻止表面膜漏过云母浮片。一个可移

动滑尺停留在水槽边，同时与水表面接触。另外的可移动刮片条被用来清洁水面。

在一个典型的实验中，以极少量的不溶性物质铺展在一个干净的水面上。例如：可以滴加硬脂酸的苯溶液（稀），苯很快挥发掉，留下硬脂酸膜，然后便向着云母浮片方向移动滑尺。表面膜压将浮片推向后方，系在一个标定过的刻度盘的扭力丝，将扭丝扭转，直至浮片回到原来的位置，所需要的力除以浮片的长度，即是单位长度的力或表面压力。

表面压是另一种表示由于表面膜所引起表面张力降低的方法。在浮片的一侧是清洁的水表面，其表面张力为 γ_0；在另一侧是一定量的硬脂酸分子所覆盖的表面，具有较低的表面张力 γ。表面压 f 就是表面张力变化的负值。

$$f=-\Delta\gamma=\gamma_0-\gamma \qquad (18.10)$$

一种不溶性物质在表面上的铺展是溶质在表面上正吸附的极端情况，同时表面张力的降低，与 Gibbs 等温式(18.9)相一致的。

在单分子膜中不同物质的表面压对表面积，(f-$\mathfrak{a}$) 等温线表现出极大不同。有时，膜的行为类似二维气体，而有时则类似二维液体或固体。也有其他一些单层类型在三维空间世界中没有确切的类似物。但从它们的 f-$\mathfrak{a}$ 曲线中的不连续，表明它们有确定的表面相的存在。若表面膜的行为类似理想的二维气体，则将服从类似三维气体 $PV=nRT$ 的方程

$$f\mathfrak{a}=n_{21}RT \qquad (18.11)$$

图 18.8(a)表示不同的长链脂肪酸在水上铺展的 f-$\mathfrak{a}$ 等温线。在每个分子所占大的面积之界限中，碳数较低的同系物的 f-$\mathfrak{a}$ 行为，近似地服从式(18.11)的二维气体。而在低面积区，它们形成类似二维固体的高度不可压缩膜。

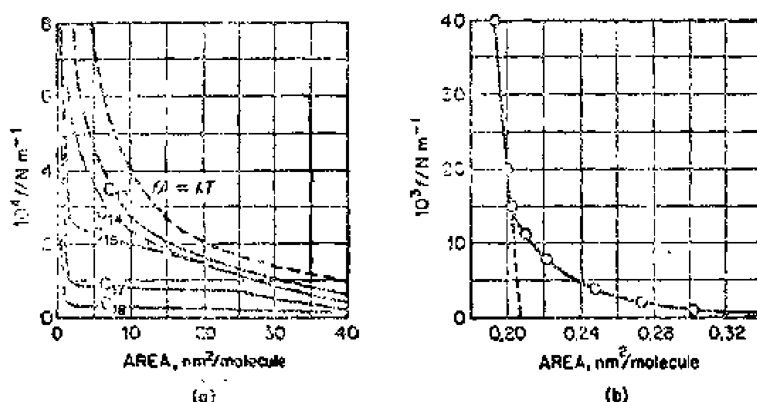


图 18.8 (a) 不同脂肪酸 $CH_3(CH_2)_nCOOH$ 在水面上的表面压-面积($f-\mathfrak{a}$)曲线. (b) C_{16}棕榈酸的 $f-\mathfrak{a}$ 曲线的高压力区域

18.7 表面膜的结构

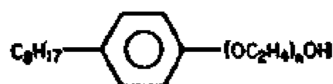
当一个有机化合物铺展在水面上时，所观察到的 f-$\mathfrak{a}$ 等温线类型与化合物结构有关。但是，要推断在表面层中分子的确切构象和分子的堆积，还是不容易的，在分子具有极性端基和长的碳氢链的情况下，其亲水端基在水内而憎水链在空气里。这一结论是由 Langmuir 作出的，他根据早先观察到从 C_{14} 至 C_{18} 的直链脂肪酸紧密堆积的表面膜，其每个分子所占的表面积都是相同的，大约为 0.20nm²。

图 18.8(b)所描绘的棕榈酸 $C_{15}H_{31}COOH$ 的 $f-a$ 等温线，陡峭直线部分对应于压缩的密堆积表面层。因此临界面积 $0.20nm^2$ 近似等于碳氢链的横截面积。固体棕榈酸的摩尔体积为 $M/L\rho=0.556nm^3$。因而分子的长度为 $0.556nm^3/0.20\ nm^2=2.78\ nm$，或者每个 CH_2 基团约为 0.15nm。这一估算结果与 X 衍射所得到的值很好地符合。

这种单分子层结构与肥皂或去垢剂膜的结构有密切关系。当肥皂膜变薄，最好达到一种无色膜状态时，膜的厚度低于能显出干涉色膜的厚度。对于硬脂酸钠无色膜，其极限厚度约为 5.0nm。这个数值大约为完全伸展分子的两倍，同时膜的结构是一个双分子组合体在其中极性端基相互接触而非极性链则暴露在外。

18.8 表面活性剂与胶束

即使在低浓度时也能够强烈降低水的表面张力的物质，被称为表面活性化合物或表面活性剂。按该名称的含意，它们能在空气-水界面上有强烈的正吸附。最早的表面活性剂是肥皂，这是一种长链脂肪酸($n=14$ 到 18)的钠盐 $CH_3(CH_2)_nCOO^-Na^+$。阴离子是有一个极性端基和一个长的碳氢链尾，因此在表面层中有定向倾向，亲水的羧基在水中而憎水的尾部在空气中。合成表面活性剂也包含阴离子型，如十二烷基硫酸钠(SDS)，$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$。很多家用去垢剂也是这种类型。阳离子表面活性剂包括溴化十六烷基三甲基铵 $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$。还有很多非离子表面活性剂，例如 Triton 系列，



所有这种表面活性剂分子都是两亲性的；即同时具有极性和非极性两部分组成。

大多数离子型表面活性剂的水溶液在其浓度 c 低于约 $10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$ 时，显示出的导电性质类似于其他强电解质，摩尔电导 Λ 随 $\sqrt{c}$ 缓慢地下降。表面张力 γ 则在这浓度范围内随 c 陡削地下降。在 10^{-3} 到 $10^{-1}mol\cdot dm^{-3}$ 之间，在 Λ 和 γ 对 c 的曲线上发生明显转折，这种行为的一个例子见图 18.9 所示。曲线发生折断时的浓度称为临时胶束浓度(cmc)。在这一浓度时，单个的表面活性剂分子聚集而形成包含有一定数目的分子束(但并非绝对固定)的胶束。通常一个胶束内拥有 50 到 100 个分子。十二烷基硫酸钠的数据总结在表 18.2 中。

在第 10 章中所讨论的憎水性相互作用是胶束生成的另一个例子。当两亲性分子的碳氢链或其他非极性基团相互堆集时，在其周围已不再能改动水的结构。因此胶束的排列由

表 18.2. 25°C 时十二烷基硫酸盐的胶团数据

介质	cmc ($mol\cdot dm^{-3}$)	聚集数 n	每个胶团平均电荷 z
水	0.0081	80	14.4
$0.02moldm^{-3}$ NaCl	0.00382	94	13.2
$0.10moldm^{-3}$ NaCl	0.00139	112	13.4
$0.40moldm^{-3}$ NaCl	0.00052	126	16.4

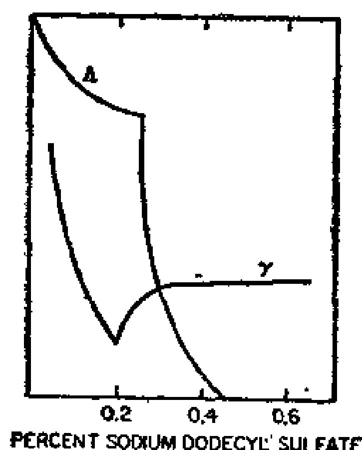


图 18.9 *cmc* 可由 A 对 *c* 和 γ 对 *c* 曲线所测定。这里是表面活性剂在水中的数据



图 18.10 在其内部具有分凝的芘（pyren）分子的十二烷基硫酸盐胶束模型[F.M. Menger, Emory University]

于减少水结构的改动而降低自由能。胶束的大小在典型胶体的范围内，大约为 0.1nm。一个胶束模型示于图 18.10。胶团对溶液提供亲水表面，从而吸附在界面上的倾向很小。这就是为什么在达到 cmc 以后，γ 随 c 增加而下降被阻止的原因。

胶束是一种很有意思的结构，它允许具有一个内部环境的小体积，就像一个类脂化合物悬浮于水介质中那样。"去垢剂"的作用是基于其形成胶束的能力，而胶束能使脂肪类物质分离并使其溶于表面活性剂溶液中。

例 18.6 设一个胶束含有 100 个硬脂酸钠分子，同时分子的憎水尾巴为 $2.5\times0.45\times0.45\text{nm}$。当形成胶束时，这种憎水尾巴与水接触的面积消失了多少？如果水和烃之间的界面张力为 $\gamma=70\times10^{-3}\text{Nm}^{-1}$，当形成胶束时，由于每摩尔硬脂酸钠的憎水相互作用而引起的自由能下降为多少？

设憎水尾部具有矩形截面，而堆集在一起，每一对分子接触面积则为 $0.45\times2.5=1.13\text{nm}^2$，或对 100 个分子为 $50\times1.13=56.5\text{nm}^2$。界面自由能为每摩尔 $70\times10^{-3}\text{N m}^{-1}\times56.5\times10^{-18}\text{m}^2=3.96\times10^{-18}\text{J}$。$\Delta G=3.96\times10^{-18}\times6.02\times10^{23}/100=23.8\times10^3\text{J}=23.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

18.9 细胞膜

一种最感兴趣的表面膜应用的研究是在 1925 年由 Gorter 与 Grendel 所进行的。他们发现由红细胞膜所提取出的脂质化合物被铺展在水面上的厚度，正好是该膜本身厚度的一半。假设与 Langmuir 一致，即这个脂质层是单分子厚。他们推断了细胞膜实际上是双脂层，在其表面上可能有一些蛋白质。1943 年 Davson 和 Danielli 在这些工作的基础上，以及膜的低表面张力数据的基础上，提出以蛋白质覆盖的双脂层是动物细胞外膜的一个良好模型。

就脂质分子的位置而论，脂质膜的双层模型基本上是正确的。可是蛋白质并不是完全处于外表面，有一些能进入膜。蛋白质分子能实现从侧而扩散进入脂质双层膜，但仅有很

少能实现从膜的一侧到另一侧的"来回换位"("*flip-flop*")。Singer 和 Nicholson 的流动-镶嵌膜模型如图 18.11 所示，似乎能以满意的方式关联许多膜的性质，但实验测定蛋白质和脂质分子的正确排列仍是将来的任务。

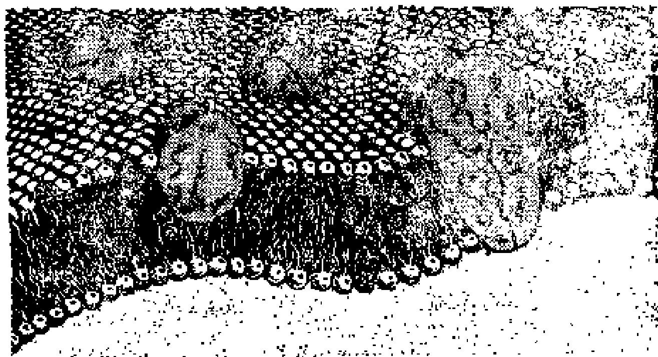


图 18.11 流动-镶嵌模型[S.J.Singer *and* G.L.Nicholson.*Science*, 175, 720(1972)] 蛋白质分子被嵌入一个脂质双层。[引自*Cell Membranes*, ed. Weissmann and R. Claibome. (New York; Hospital Practice Publishing Co 1975)]

18.10 胶体溶胶：颗粒大小分布

至此我们已讨论了液体-蒸气的界面，而在溶胶中液-固界面是主要的角色。

在溶胶中的分散相或高聚物溶液中有着颗粒大小分布的问题，图 18.12 中可看到溴化

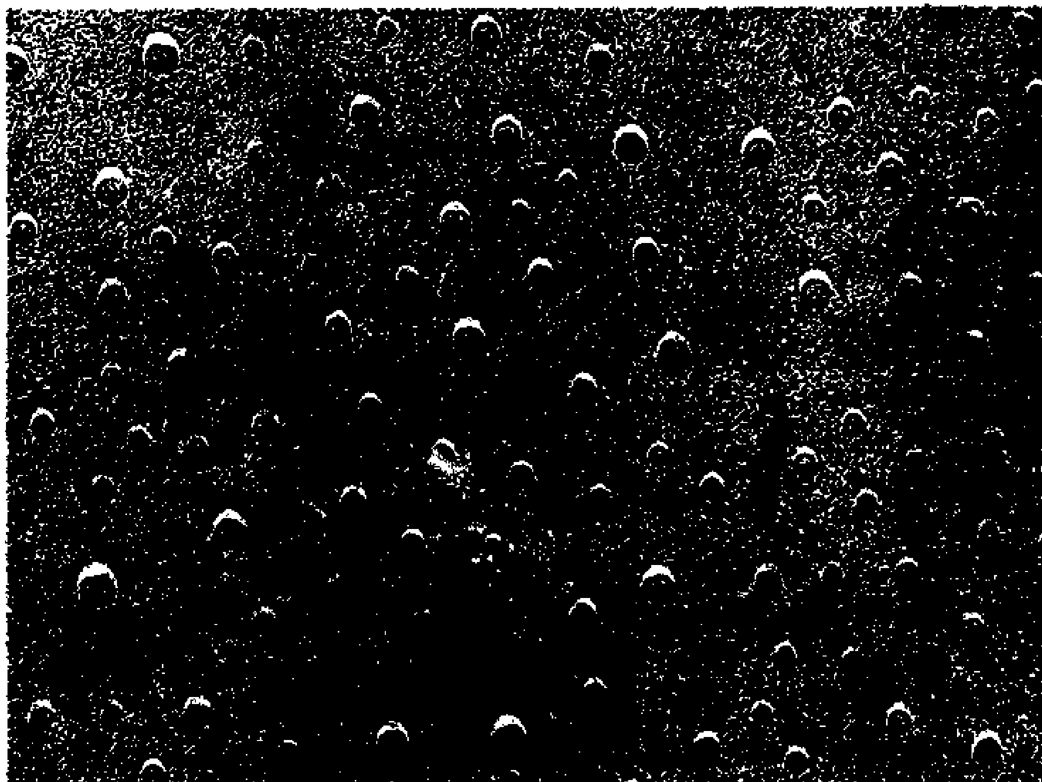


图 18.12 溴化天然橡胶的电子显微镜照相片[S. Nair, Rubber Research Institute of Malaya]

天然橡胶的苯溶液中的例子。而苯乙烯在苯溶液中，所有苯乙烯分子都是同一大小的，并且所有测量溶质摩尔质量(M)的方法都得到同样的数值。然而在聚合物例如聚苯乙烯或橡胶的溶液中，其摩尔质量分布在一定数值范围内，因而不同的测量摩尔质量(M)方法得到不同的值。

依数性：例如渗透压，依赖于在溶液的一定体积中的粒子数目。因此从依数性所得的摩尔质量是数均值，

$$\overline{M}_N = L\Sigma N_i m_i / \Sigma N_i \tag{18.12}$$

另外的摩尔质量实验测定，例如光散射法，依赖于一定体积溶液中的质量，这些方法所得到的为质均值，

$$\overline{M}_m = L\Sigma N_i m_i m_i / \Sigma N_i m_i = L\Sigma N_i m_i^2 / \Sigma N_i m_i \tag{18.13}$$

例 18.7 考虑一个溶液含有 10%的聚合物质量 $M_1 = 1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 90% 的聚合物质量为 $M_2 = 100000\text{gmol}^{-1}$. 计算 $\overline{M}_N$ 和 $\overline{M}_m$

$$\overline{M}_N = \frac{0.1(10000) + 0.09(100000)}{0.19} = 52000\text{gmol}^{-1}$$

$$\overline{M}_m = \frac{0.1(10000) + 0.9(100000)}{1} = 91000\text{gmol}^{-1}$$

通常在亲液溶胶中的颗粒具有一个相当宽的大小分布，但已有方法制备出颗粒均一的单分散溶胶，这样的溶胶适合于供理论研究。制备单分散溶胶的基本思路是调整凝结或沉淀的条件，使得自身成核作用的发生，仅仅在短瞬间内一次爆发，此后胚核在从较低过饱和溶液中成长。

图 18.13 显示颗粒大小相差很大的两种单分散溶胶的相互作用

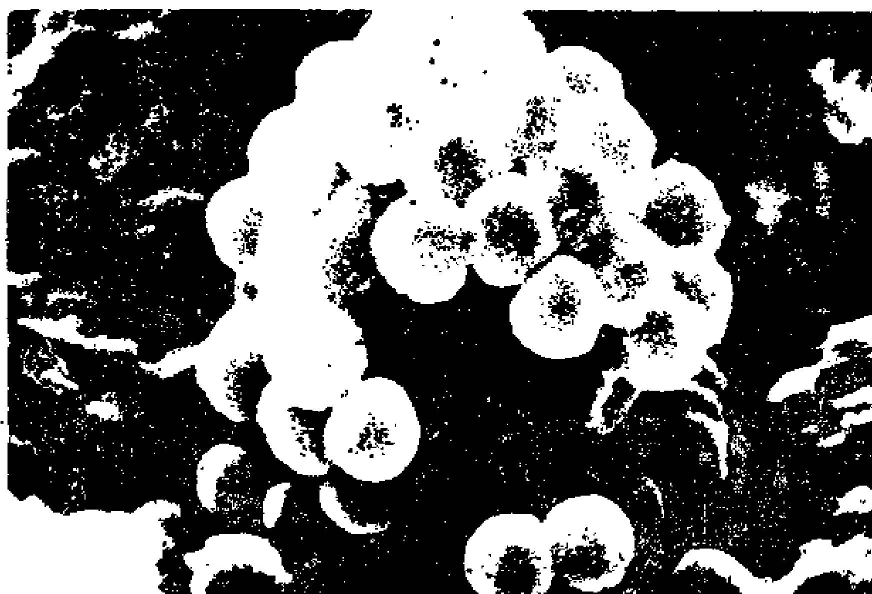


图 18.13 用扫描电子显微镜观察到的聚乙烯醇溶液，制备出两种大小不同的均一颗粒，用以研究小球与大球的相互作用[R.H.Ottewill, University of Bristol]

18.11 胶体的稳定性——双电层

憎液溶胶的稳定是由于质点上相同电荷的排斥力，这种排斥力阻止胶体聚沉（絮凝）。

电荷的起因通常是从溶液中吸附离子的结果，但有些情况，可能是固体粒子本身结构缺陷所致。例如某些粘土矿物携带的电荷是电子 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Li^{+} 所取代的结果。在粒子表面上的电荷被一组排列的反号离子所抵消。因而形成双电层。

在 1942 年左右 Verwey 和 Overbeek 以及 Derjaguin 和 Landau 各自独立地提出了憎液胶体稳定性的理论。因此通常称为 D.L.V.O 理论。他们计算了不同形状表面的质点间相互作用的自由能。采取了双电层的电相互作用与表面间 Van der Waals 相互作用的总和。虽然在各个分子间 Van der Waals 力只有一个很近的作用范围，但对于粗大的胶体粒子情况则不同，在远得多的范围内有着吸引作用。［为何会这样？］

与在离子间作用力的 Dabye-Hückel 理论一样，溶胶中离子的存在，起了屏蔽带电质点间静电的相互作用。提高介质中的离子强度因而缩短了 Debye 长度（或者离子氛的半径）。因此当介质中离子强度增高至达到了粒子间 Van der Waals 作用力，克服了电排斥力的情况时，溶胶就发生聚沉。

最早的双层模型是 1879 年由 Helmholtz 所提出的，他假设如图 18.14(a)所示，在固体表面有一个离子层同时在溶液中紧贴着一个相反电荷离子层。Helmholtz 双电层相当于一个平板电容器，如果 λ 是相反荷电平板之间的距离，同时 ϵ_r 是介质的介电常数，则每单位面积界面上的电容为 $\epsilon_r\epsilon_0/\lambda$，如果 Q/a 为表面电荷密度，则横过双电层的电位差 $\Delta\Phi$ 为

$$\Delta\Phi=\frac{\lambda Q}{\epsilon_0\epsilon_r a} \qquad (18.14)$$

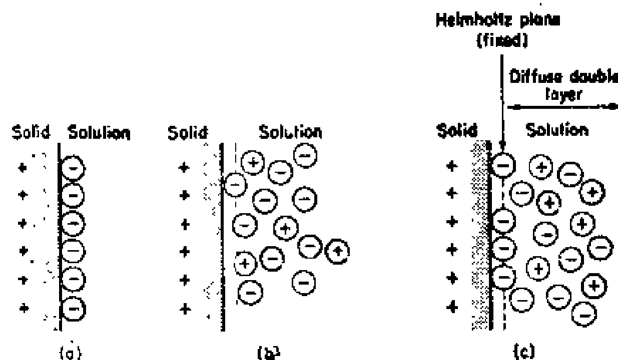


图 18.14 固体表面的双电层模型：固定表面电荷与在溶液中的离子。(a)Helmholtz；(b)Goüy-Chapman；(c)Stern

例 18.8 设过剩表面电荷为 $10^5\mu cm^{-2}$，计算在 $3.0 mol dm^{-3}$ NaCl 溶液中胶体二氧化硅表面双电层的电场E的大小。

在这样一个浓的溶液中，可以从 Helmholtz 公式 (18.14) 计算出 E。$E=\Delta\Phi/\lambda=Q/_0\epsilon\epsilon_r a$，有效介电常数比起水来要小得多，设 $\epsilon_r=10$，因此

$$E=\frac{10^5\times10^6 cm^{-2}}{10\times8.854\times10^{-12}J^{-1}c^2m^{-1}}=1.1\times10^9 Vm^{-1}$$

注意这是一个很强的电场.

Helmholtz 双电层模型不甚恰当，因为在溶液中分子和离子的热运动几乎不能允许电荷在界面上的这样一种刚体排列，但在高的盐浓度时还不失为一种不太差的近似。

考虑离子在电场中有一种统计分布，1910年Goüy和1913年Chapman提出了扩散双电层理论。在Debye–Hückel理论中，临界参数是离子氛的厚度b.在Goüy–Chapman理论中，相应的参数是双层厚度b'。这个参数由式(16.37)的公式给出。

在25℃不同浓度和价数的b'计算值列于表18.3.注意双电层随离子强度增加而压缩。Goüy–Chapman模型表示于18.14(b)。

表18.3 由Goüy-Chapman理论计算的双电层厚度

c ($mol dm^{-3}$)	z = 1 b' (mm)	z = 2 b' (mm)
10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-5}
10^{-3}	10^{-5}	5×10^{-6}
10^{-1}	10^{-6}	5×10^{-7}

Goüy–Chapman理论的严重缺点是把离子作为点电荷处理，因而导致对界面的贴邻处的电荷浓度具有不合理的高值。在1924年Stern提出一个适当的改进形式，即离子吸附层的厚度δ大约等于离子半径。假定这层是固定在表面上。Goüy–Chapman模型的Stern修正见图18.14(c)，在刚性Stern层内，电势线性下降，然后在扩散中是Goüy–Chapman行为。[绘出了在Stern模型电势Φ对X的图形。]

在胶体稳定性理论中，在电极的速率过程和细胞膜的生物物理性质中，双电层的性质都是重要的。

习 题

1. 用毛细上升法在纯N_2气氛P°下，测量甲苯表面张力γ。毛细管直径为1.014mm，接触角为0°.若毛细上升为5.04mm。按式(18.3)γ应为何值？如果用式(18.4)则校正值为多少？(T = 298K)
2. 含有示踪放射性铅，其活性为1600计数/min(cpm)的$PbSO_4$饱和溶液(0.0040 g dm^{-3})20cm^3与1.015g$PbSO_4$沉淀摇和，结果溶液中的计数为45.5cpm。若仅是表面层中的固体$PbSO_4$与溶液中Pb^{2+}交换，计算每克沉淀表面Pb^{2+}的数目，若固体表面上一个$PbSO_4$单位其有效面积为18.4$\times10^{-20}m^2$，估算沉淀的比表面(m^2g^{-1})。
3. 如果在刚好低于沸点时，水中有空气泡直径为1.00μm，但不存在另外的核，问在开始沸腾前水将过热多少度？
4. 在20°C时用超声波探头把苯在水中分散成苯的悬浮体。估算在水中形成平均直径0.100μm苯滴悬浮液时对体系所作的功
5. 在20°C苯的$\gamma = 28.86\times10^{-3}Nm^{-1}$，$\rho = 0.8788gcm^{-3}$。在40°C，$\gamma = 26.21\times10^{-3}Nm^{-1}$和$\rho = 0.8573 gcm^{-3}$。计算在空气中压力为$P^\circ$时在$R = 0.0205$cm毛细管中的上升高度。接触角为13°。
6. 一毛细管以其一端浸入水中升高h。试说明当毛细管进一步深浸入水直到其高度保持离自由液体表面仅为$h/2$时，将会发生什么现象？
7. 对液体汞$\gamma(Nm^{-1}) = 0.4636 + 8.32\times10^{-5}T - 3.13\times10^{-7}T^2$。计算在400K时单位表面的表面自由能$A^\sigma$，其表面能$U^\sigma = \gamma - T(\partial\gamma/\partial T)_v$，和表面熵$S^\sigma = (-\partial A^\sigma/\partial T)_v$。
8. 对于R = 10nm的汞滴计算在400K时的P/P°，其中P°为大块汞的蒸气压。汞在400K时的密度为13.29gcm^{-3}。

9. 由 Szyszkowski 所给出的有机化合物稀水溶液表面张力的经验公式为

$$\gamma/\gamma_w = 1 - 0.411\log_{10}(1 + X/a)$$

其中 γ_w 为水的表面张力，X 为溶质的摩尔分数，而 a 为有机化合物的特性常数。对于正戊酸 $a = 1.7\times10^{-4}$，计算当 $X = 0.01$，对 25°C 从水溶液中吸附到表面正戊酸一个分子所占据的平均面积。

10. 0.0100mg 卵白蛋白，在 25°C 于 Langmuir 槽中铺展在水表面上，所覆盖的面积为 $0.0200m^2$ 同时降低表面张力 $\Delta\gamma = 2.86\times10^{-3}Nm^{-1}$，计算该蛋白质的摩尔质量。

11. 20°C 时十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液的表面张力为

$10^3c(moldm^{-3})$	0	2	4	6	8	10	12
$10^3\gamma(Nm^{-1})$	73.0	62.8	52.6	45.2	40.0	39.0	39.5

试计算当吸附量达到极大时每个 SDS 分子表面中的面积估算其 cmc。

12. 硬脂酸在大量水面上之铺展，已被用于干旱地区的减少水的蒸发，试计算盖满 $1km^2$ 的表面所需的硬脂酸的质量是多少？

13. 今有一支直径 0.97cm 的玻璃棒，同轴心套入一根直径为 1.00cm 的玻璃管中，而形成环状空间。这空间中水的 $\gamma = 70\times10^{-3}Nm^{-1}$，接触角 θ为0°，试问毛细管上升多少？

14. 两分子间之吸引势能为 $U = -Ar^{-6}$。试证明在气体中一个分子与固体表面相同分子间的相互作用，两者相距为 z 的势能为 $U(z) = -\pi\rho' A/6z^3$，式中 ρ' 为单位固体体积中的分子数目。

15. 假如在 Pt 固体表面上吸附的 H 原子是可自由地活动的，试计算每摩尔被吸附气体之平移熵，以及比较它相同温度(300K)下，三维空间气体的数值。

16. 求证半径为 r 的一小液滴与大量液体平衡，蒸发温度之比例关系 T/T_0 之关系式 $\ln(T/T_0) = -2V_l\gamma/\Delta H_v r$，式中 V_l 表示每摩尔体积，而 ΔH_v 为每摩尔蒸发焓。

17. 推导出一个方程：由两块无限长的平行板造成的毛细上升现象。而板面相交倾斜角为 ϕ_0，求毛细管上升高度。假定弯月面是圆形截面，接触角为零度。

18. 20°C 在 $0.2moldm^{-3}$ NaCl 溶液上脂多糖的单分子层的表面压如下：[J.Colloid Interface Sci., 33,84(1970)]。

$ma^{-1}(mgm^{-2})$	0.06	0.09	0.11	0.14	0.17	0.23
$10^6f(Nm^{-1})$	10.3	16.4	20.4	25.9	34.3	50.0

试计算该生物高分子之摩尔质量 M_0（参见：类似渗透压法之极限方法第 145 页。）

19. 在 Hg 与硬脂酸的正己烷溶液之间的界面张力于 30°C 已被测得：

$c(moldm^{-3})$	4.8×10^{-6}	8.5×10^{-6}	6.6×10^{-5}	2.7×10^{-4}	1.0×10^{-3}
$10^3\gamma(Nm^{-1})$	362	358	334	307	286

估算硬脂酸于 Hg 面的表面过剩量 Γ，以及作 $\Gamma\sim c$ 的吸附等温线。

20. 用 du Noüy 法测定表面张力，在一扭力天平上悬挂一只精致的铂丝圈与液体表面接触再旋转扭力丝，提起圈环，脱触表面（同时包围的液体表层）测量所需之力，试计算在 20°C 时，一直径为 10 mm 之圈，对水所需的力为多少？（见表 12.1）。

21. 一单体摩尔质量为20000g·mol⁻¹的蛋白质，缔合成一双聚体（$2P=P_2$），于25°C时缔合常数为2.10×10^3（标准态1moldm⁻³）。试计算在溶液中含有蛋白质10gdm⁻³及50gdm⁻³的数均和质均摩尔质量。

22. 试作出离表面x的双电层电位Φ对距离图，双电层见图18.14。

第19章 电化学速率过程

电化学过程在工业化学和冶金学中是很重要的。诸如铜和铝的精炼，氯和苛性钠的生产。电化学方法也用在许多工业有机合成中。例如，从丙烯腈生产尼龙中间体己二腈 $2\,CH_2=CH—CN+2\,H_2O+2\,e^-\rightarrow NC—(CH_2)_4—CN+2\,OH^-$。电化学过程的设计是根据控制电极反应的速度的因素来决定的。电化学动力学也是重要的分析方法的基础，例如电泳和极谱法。生物化学制备常常取决于蛋白质在电场下的迁移速度(例如在凝胶电泳中)。金属结构除非把它保存在外部空间的真空中，否则就要经历腐蚀，腐蚀也是一个电化学反应。

燃料电池产生的电能允许化学燃料的有效利用率比热电站可能具有的效率要大得多。根据热力学定律的推导，燃料电池的理论效率是无可非议的。实际的问题是如何使电池达到高的反应速率而又没有大的效率损失。

19.1 电极动力学

金属电极起着一个催化表面的作用，它可以促进电子在化学反应分子和离子与该金属表面之间的转移。故可以把电极反应考虑成类似于多相催化中的连续步骤，如14.7节中所列出的：

1.反应物向电极扩散；

2.反应物在电极上吸附；

3.电子传递到吸附反应物种上或从吸附反应物将电子传递出来；

4.产物从电极上脱附；

5.产物离开电极扩散。

在电极反应时，电场的能量作用在荷电粒子（例如离子或电子）上以帮助它们克服活化能垒。因为研究电化学反应总是在温度 $T>0$ 时进行，所以也将存在着热对活化能的贡献；因为，电化学动力学建立在热活化和电活化联合的基础上。

平衡时，对于每一种离子，电子通过电极在阴极方向上的传递速度恰好等于电子在阳极方向传递的速度，故这一电流密度 i（单位面积上的电流）为：

$$i_c=i_a=i_0$$

平衡电位差 $\Delta\Phi_e$ 就是通过此种条件来测定的。在任何化学反应中，其平衡条件是所有交换不是停止了，而是正向和逆向反应速度相等。这种平衡时的电流密度 i_0 叫做交换电流密度。某些电极反应的 i_0 值列在表19.1中，我们可以看到，这些交换反应速度的变化的大小在好几个数量级范围内。

在表面上化学反应速度 ν 通常以 $mol\,m^{-2}s^{-1}$ 为单位。在电极上的电荷传递速度 i 以 Am^{-2} 为单位。若参加反应的离子的电荷数为 $|z|$，则 $\nu=i/|z|F$，F 为法拉第常数，等于96485 $C\,mol^{-1}$。故在电化学反应中高电流密度意味着高反应速度。有代表性的速度为 $100Am^{-2}$，

表 19.1　25°C 时一些电极反应的交换电流密度 i_0[a]

金　属	体　系	介　质	$\log i_0 (A\ cm^{-2})$
汞	Cr^{3+}/Cr^{2+}	KCl	−6.0
铂	Ce^{4+}/Ce^{3+}	H_2SO_4	−4.4
铂	Fe^{3+}/Fe^{2+}	H_2SO_4	−2.6
钯	Fe^{3+}/Fe^{2+}	H_2SO_4	−2.2
金	H^+/H_2	H_2SO_4	−3.6
铂	H^+/H_2	H_2SO_4	−3.1
汞	H^+/H_2	H_2SO_4	−12.1
镍	H^+/H_2	H_2SO_4	−5.2

a　摘自 J.O'M.Bockris 著，Modern Electrochemistry (New York:Plenum Press,1970)。

对于单位电荷的离子大约相当于 $10^{-2}molm^{-2}s^{-1}$。

对于给定反应具有高交换电流密度的电极叫做*非极化电极*。若增大施加于此种电极上的电位差，那么流过电极和溶液间的电流也会增加，但双电层上的电位差不会改变。换言之，电荷很快地移进或移出电极而不在表面层建立电荷密度。甘汞电极就是这种电极的一个例子。

对于给定的反应具有低交换电流密度的电极称为*极化电极*。若增大施加于此种电极上的电位差，几乎没有什么电流进入溶液。电荷仍保留在双电层并增加了双电层的电位差。KCl 溶液中的汞电极就是一个例子。

19.2　极化

当一个电化学电池在非平衡条件下工作时，$i_c \neq i_a$ 从而具有一个净电流密度 $i = i_c - i_a$。电池两端点的电位差就离开了平衡值 $\Delta\Phi = E$（电动势）。若电池将化学自由能变化为电能，则 $\Delta\Phi < E$。若电池利用外加电能进行化学反应，则 $\Delta\Phi > E$。$\Delta\Phi$ 的实际值取决于电极上的电流密度 i，这一差值，

$$\Delta\Phi(i) - \Delta\Phi(0) = \eta \tag{19.1}$$

称为*极化*，或者现在通常称之谓的*电池过电位*。部分 η 值由克服电解液及导线的电阻 R 所需的电位差(IR)所决定。相应的电能 I^2Rt 以热的形式浪费掉，类似于不可逆力学过程中的摩擦损失。余下的 η 是具有理论兴趣的部分，由于电极上的速度限制过程所引起；相应的电能用于提供电极反应中一个或多个步骤的活化自由能。

在电化学动力学中，我们通常希望研究在某一特定电极上的反应。为了测量此电极的电位，我们把一个带导线的辅助参比电极引入电池，该电极插入紧紧靠近实验电极的电解质中。这样的一套装置绘于图 19.1 中。

19.3　电场如何控制电极反应速度

通过控制电场来改变电极反应速度的方法可用图 19.2 的研究加以阐明。我们假定反

应物离子 M^{2+} 已经相当接近于电极。若电子从电极向离子转移，将发生下列反应：$M^{z+}+ze\rightarrow M$。

我们打算把 Eyring 方程应用于该过程来表示化学反应速度常数 K_2，即利用方程(15.16)的形式：

$$k_2=(kT/hc^\circ)\exp(-\Delta G^{\circ\ne}/RT) \tag{19.2}$$

式中 $\Delta G^{\circ\ne}$ 是 Gibbs 活化自由能。图 19.2 意指 Eyring 公式中的"反应坐标"垂直于电极表面。这里不涉及详细的反应机理。(类似热力学，速度过程的活化络化物理论都不涉及详细的分子机理。) 故图 19.2 中的曲线表示在反应物与产物之间沿着自由能表面进行的反应途径。反应的活化络合物位于曲线的最高点，较高的 $\Delta G^{\ne}$ 表示该热反应的活化自由能。

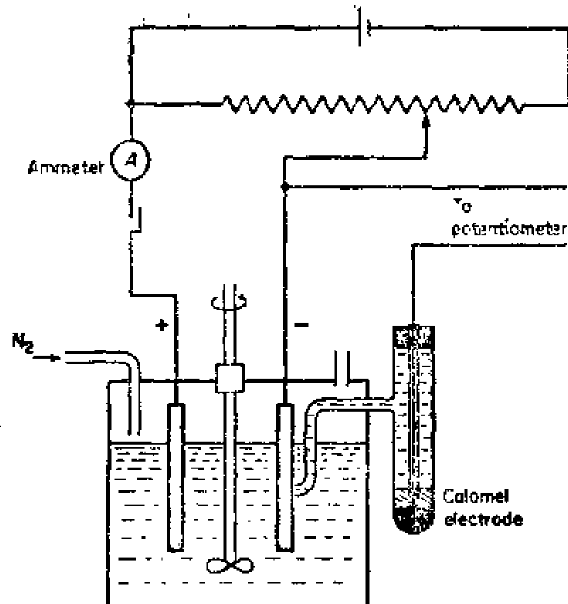


图 19.1 测量某电极相对于参比电极电位的装置。所测得的研究电极的电位是电流密度的函数

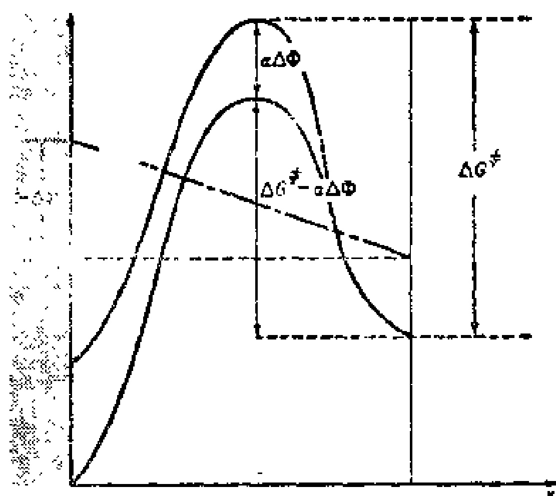


图 19.2 电极表面附近发生电极反应 $M^{z+}+ze\rightarrow M$ 时的 Gibbs 自由能曲线示意图，它表明电位 $\Delta\Phi$ 是如何把活化自由能 $\Delta G^{\ne}$ 降低了 $\alpha zF\Delta\Phi$ 数量

电子传递的电化学反应发生在电极附近的区域，这大致与图18.14所示的双电层区域相重合。双电层中的电场强度是很高的。例如，1 V 的电位差作用于通常厚度为 1 nm 的双电层所产生的电场强度相当于 $10^9\,Vm^{-1}$。这是一个异常高的电场，它远远大于实验室装置中在较大距离所能达到的电场。如此高的电场足以把离子从固体金属拉入溶液。若改变双电层上的电位差，即使是十分之一伏，也可预期这对电极反应的速度产生很大的影响。

电位 Φ 相对双电层的距离 x 的曲线的确切过程还不清楚，但是作为一个例子我们可以假定如图19.2 中所示的那样，具有一个 Φ 随 x 呈线性关系的简单的 Helmholtz 面。

对于离子反应物参加电化学反应，在电极表面双电层上的电位差 $\Delta\Phi$ 有助于离子从一个方向上通过双电层传递面阻止了它在相反方向上的传递。当到达了活化络合物，即自由能垒的最高点时，只有 α 份的电能差值 $zF\Delta\Phi$ 已被利用。分数 α 称为传递系数。一般说，α 约为 0.5。

如图 19.2 所示，当电位离开平衡电位改变某一数值时，在一个方向上电流增加而另

一方向电流减少。按照惯例，取净的阴极电流为正，取净的阳极电流为负。故α对应于阴极（还原）过程，$(1-\alpha)$对应于阳极（氧化）过程。

按过渡态理论所给出的有关速度过程的一般方程(19.2)，我们可以把阳极和阴极电流密度写成下列形式。

$$\text{阳极：}\ i_a = zFk_a\, c_{0R} \exp\left[\frac{-\Delta G_a^{\ne} - (1-\alpha)zF\Delta\Phi}{RT}\right]$$

$$\text{阴极：}\ i_c = zFk_c\, c_{00} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^{\ne} + \alpha zF\Delta\Phi}{RT}\right)$$

上述表达式中，k_a和k_c是前向(阳极)和逆向（阴极）电子传递速度常数的指前因子部分，c_{0R}和c_{00}分别表示电化学反应$M^{z+}+ze\rightarrow M$的还原产物及氧化反应物的表面浓度。$\Delta G_a^{\ne}$及$\Delta G_c^{\ne}$分别为阳极和阴极电极反应的热Gibbs自由能垒。这假定扩散可以快到足够消除其浓度梯度，邻近电极附近的离子浓度可以看成是一个与电流i和时间t无关的常数（当反应程度很小时）。

故平衡时，我们把单位面积上的交换电流写为，

$$i_0 = zFk_a c_{0R} \exp - \left[\frac{\Delta G_a^{\ne} + (1-\alpha)zF\Delta\Phi_{rev}}{RT}\right]$$

$$= zFk_c\, c_{00} \exp - \left(\frac{\Delta G_c^{\ne} - \alpha zF\Delta\Phi_{rev}}{RT}\right)$$

以i_0及活化过电位$\eta_t = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{rev}$来表示可得，

$$i = i_c - i_a = i_0\left[\exp\left(\frac{\alpha zF\eta_t}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\eta_t}{RT}\right)\right] \tag{19.3}$$

这就是重要的Butler-Volmer方程。

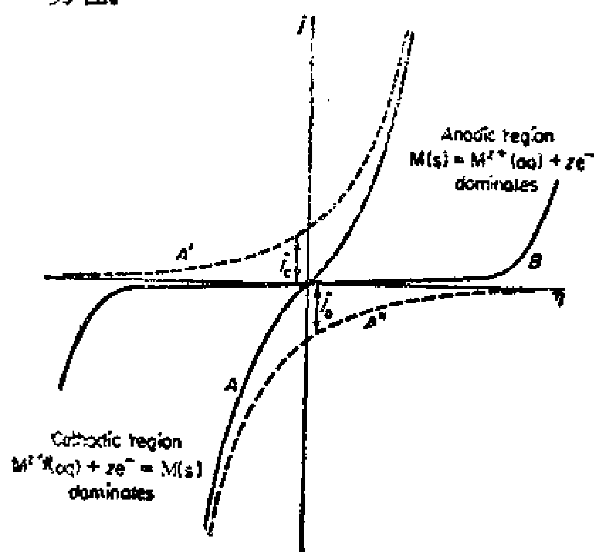


图19.3 活化极化时电流密度随过电位的变化关系。这些实验曲线十分接近Butler-Volmer方程(19.3)

按照上述方程将电流密度i对过电位作图所得曲线如图19.3中所示。该图阐明了两种情况。一种情况用图中所标出的曲线A来表示，这里在两电极上均具有相当高的交换电流i_0（各自的电极曲线用A'和A''标出），在这种情况下，即使电位偏离平衡值有一小的

变化，即小的过电位也将产生可观的电流流过电池。另一种情况如曲线 B 所示，它相当于只有很小的交换电流 i_0（各自的电极曲线没有画出）。在这种情况下，欲产生可观的电流流过电池需要一个大的过电位。由此可以看到按照 Butler-Volmer 方程，决定活化过电位的支配因素是交换电流密度 i_0。传递系数 α 影响着电流密度对过电位曲线的形状。测量 α 的一种方法就是作出符合 Butler-Volmer 方程(19.3)的实验曲线。

19.4 Tafel 方程

若过电位具有一个很大的正值或负值，$|\eta|\gg RT/zF$，则一个方向的电流就明显大于另一方向的电流，于是忽略另一方向电流。在这种情况下，

$$\ln i_a=\ln i_0-[(1-\alpha)zF/RT]\eta \tag{19.4}$$

或

$$\ln i_c=\ln i_0+(\alpha zF/RT)\eta \tag{19.5}$$

Tafel 于1905 年发现了这种电流的对数与过电位 η 的经验关系。将 $\ln i$ 对 η 作图，从直线的斜率可求得传递系数 α，其截距可给出交换电流密度 i_0（图 19.4）

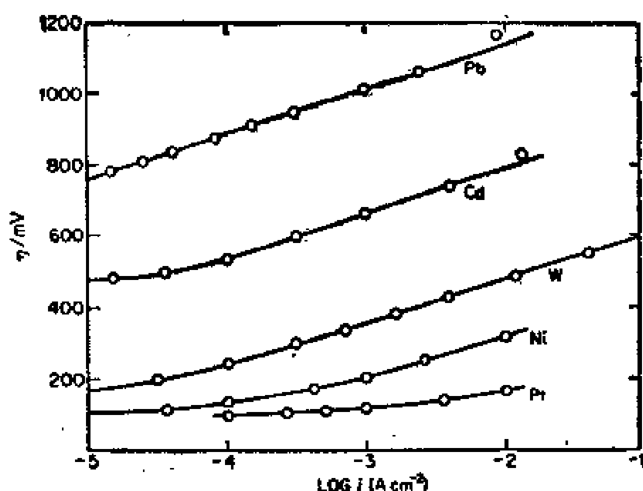


图 19.4 H^+ 在不同金属上放电时其过电位随电流密度的变化关系。曲线的线性部分符合 Tafel 方程(19.5)[J. O'M. Bockris, Flinders University]

过电位可能产生于邻近电极附近的溶液中的缓慢反应（反应过电位 η_r）以及固相产物在电极上的沉积过程（结晶过电位 η_c）。在许多情况下，扩散过电位（浓度极化）和活化过电位一起产生，并且有方法把这些因素分开来。故很大一类令人感兴趣的化学动力学问题可通过电极的技术进行研究。我们已经在许多领域诸如燃料电池、电动车动力蓄电池及电化学合成中发现了动力学这一分支学科的实际应用。在这些方面，通过电极的选择和严格电位控制，可以达到很高的选择性。

例 19.1 25°C 时 1moldm^{-3} 的 KOH 溶液用镀铂的铂电极电解使它在阳极上产生 O_2。当过电位为 0.40V 时，电流密度 $i=10^{-3}$A/cm^2。若过电位增加到 0.60V，i 变成多少？（假定 $\alpha=0.5$）

此种情况下，$\dfrac{RT}{F}=0.0257$V，由此可知 $\eta\gg RT/F$，应用 Tafel 方程(19.4)，电流密度之

比为$i(\eta+0.2)/i(\eta)=\exp[(1-\alpha)F(0.2)/RT]\approx10^2$。由于过电位增加了0.2V，所以电流密度和所产生的O_2增加了100倍。

例19.2 25℃时在镍电极上反应$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$的交换电流密度为1.00×10^{-5} Acm^{-2}。试求欲达到0.100V的过电位时，将需要多少电流密度($\alpha=0.5$)?(a)从Butler-Volmer方程计算；(b)从Tafel方程近似计算。

(a) $i=i_0[e^{\alpha\eta F/RT}-e^{-(1-\alpha)\eta F/RT}]$

$=10^{-5}[e^{(0.5)(0.1)(38.9)}-e^{-(0.5)(0.1)(38.9)}]$

$=10^{-5}[e^{1.95}-e^{-1.95}]=6.85\times10^{-5}$ Acm^{-2}

(b) $i=6.99\times10^{-5}$ Acm^{-2}

例19.3 按图19.4的Tafel作图法计算H^+在Pb上放电时的传递系数α和交换电流密度i_0

方程(19.5)的斜率$\alpha zF/RT=17.8V^{-1}$ (切记$\ln i=2.303\log i$)

因此

$$\alpha=\frac{(8.314JK^{-1}mol^{-1})(298K)}{(1)(96485\,Cmol^{-1})}(17.8V^{-1})=0.457$$

$\eta=0$截距为$\ln i_0=-24.8$

故 $i_0=1.27\times10^{-11}$ Acm^{-2}

19.5 氢离子放电的动力学

从Tafel开拓性的工作以来，已经有大量的努力致力于在金属电极上氢离子（实际上是H_3O^+）放电的研究。总的反应可以写成：$2H_3O^++2e^-=H_2+2H_2O$。一些实验上的过电位电流密度的数据如图19.4中所示。

在酸溶液中用镀铂的铂电极在极高的电流密度（在1.0moldm^{-3}的浓度中约100 Acm^{-2}）下，有可能检测到H_3O^+放电的扩散控制。但是在极小电流的条件下，扩散不是速度控制的决定步骤。然而，扩散过程的出现是很重要的，因为这证明了放电的物种是H_3O^+而不是$H_2O(2H_2O+ze=H_2+2OH^-)$。

例19.4 1.00 moldm^{-3}的$CdSO_4$溶液在25℃时用面积各为50cm^{2}的镉阴极和铂阳极在0.050 A的恒电流下电解。若H^+离子的活度为1，当阴极上刚析出氢气时，Cd^{2+}的浓度将是多少？（设$CdSO_4$的活度系数为1）

电流密度为0.050/50=1.00mAcm^{-2}。由图19.4可知，氢的过电位为0.650V。当Cd电极的电位达到−0.650V时，H_2开始析出。Cd电极的E°为−0.403V。故由$E=E^\circ+(RT/zF)\ln[Cd^{2+}]$可求出$[Cd^{2+}]$

$$-0.650=-0.403+0.0296\log[Cd^{2+}]$$

$\log[Cd^{2+}]=-8.35$，$[Cd^{2+}]=4.5\times10^{-9}$moldm^{-3}故Cd的沉积实际上是定量的。

19.6 扩散过电位

我们已经看到当不同的电化学反应步骤都进行得足够快时，则总的电极反应速度有可能受扩散过程控制。我们还记得发生在溶液中或催化表面的快速反应也能变成受扩散控

制。扩散过程的详细理论取决于电极的形式是动态的还是静态的，并取决于电解质溶液搅拌的程度。

1904 年 Nernst 讨论了向静止平板电极上稳态扩散情况，这是有关此内容的最早论述之一，该平板电极置于强烈搅拌的溶液中，以至在靠近电极附近只有在厚度大约为 10^{-2} ～10^{-1}mm 的薄层，并起着一个扩散垒的作用。在这简单模型中，电极上正在被放电的离子浓度在本体溶液中是恒定的并且其浓度通过 Nernst 扩散层（图 19.5）而均匀地下降。

作为一个具体的例子，让我们考虑 Cu^{2+} 的放电及 Cu 在阴极上的沉积。当 Cu^{2+} 从溶液中移向电极，一层厚度为 δ 的电解质溶液即被形成，此中 Cu^{2+} 浓度被耗尽。铜的沉积速度（数量为 n）将等于通过该扩散层的 Cu^{2+} 的扩散速度。根据 Fick 第一定律：

$$\frac{-\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=Da\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}=Da\frac{c_0-c_1}{\delta}$$

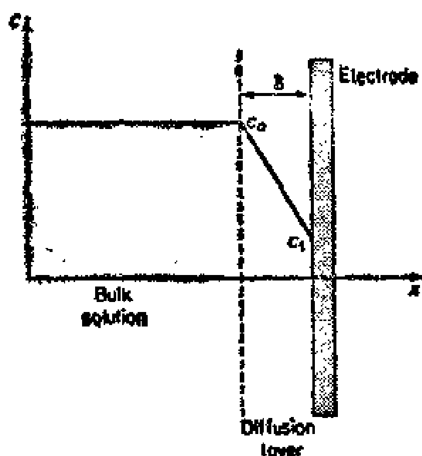


图 19.5 离子通过电极附近的薄层溶液（Nernst 扩散层）的稳态扩散

式中 a 为电极面积，c_0 及 c_1 分别为电解质的本体溶液及电极表面溶液中 Cu^{2+} 的浓度。并假定 Cu^{2+} 离子的扩散系数 D 与它的浓度无关。

进入阴极的电流为

$$I_\delta=-zF\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=\frac{zFDa(c_0-c_1)}{\delta} \tag{19.6}$$

此式 z 为半反应中所传递的法拉第数，在本例中 Cu^{2+} 还原的 z 为 2。

横过扩散层 Cu^{2+} 的活度差导致一个可按浓差电池计算形式而求出的电位差即：

$$\eta_D=\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_0} \tag{19.7}$$

η_D 被称为扩散过电位。从方程式(19.7)可得，

$$c_1=c_0\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_1}\right)\exp\left(\frac{zF\eta_D}{RT}\right) \tag{19.8}$$

其中$\frac{\gamma_0}{\gamma_1}$是相应于浓度比为$\frac{c_0}{c_1}$时的活度系数之比。

从方程(19.6)及(19.8)可知，

$$\eta_D=\frac{RT}{zF}\ln\left[\frac{\gamma_1}{\gamma_0}\left(1-\frac{\delta I_\delta}{ac_0D|z|F}\right)\right] \tag{19.9}$$

I_δ 相应于每一撞击电极的离子放电的有限值，因此 $c_1=0$ 时：

$$I_{\max}=\frac{zFDac_0}{\delta} \tag{19.10}$$

当 $I\to I_{\max}$，$\eta\to-\infty$，但是在发生这一变化之前，一些其他来源的离子也开始放电。因为 δ 的典型值约为 10^{-2}cm，$D\simeq10^{-5}$cm^{2}s^{-1}，当 c_0 以mol cm^{-3} 表示时，则从方程 (19.10) 可求得，$I_{\max}/a$ 通常大约为 10^2c_0Acm^{-2}。

若 $\gamma_1/\gamma_0\approx1$，由方程式(19.9)及(19.10)可得

$$\eta_D=\frac{RT}{zF}\ln\left(1-\frac{I_\delta}{I_{\max}}\right) \tag{19.11}$$

19.7 燃料电池

虽然燃料电池的原理为人所共知已经100多年了，第一个实用的电池还是在1959年由剑桥大学的Bacon和Frost发明的。燃料电池已经用于空间运载工具，但是在地面上，只有特殊场所它才是经济的。对于100-MW级水平的发电站，仅仅在这个边界时燃料电池才比蒸气轮机更加有效（价钱也贵得多），但是作为1 MW级或低于1 MW级的小型而清洁的能源来说，燃料电池获得它自身应有的优势。

燃料电池由一个燃料电极（阳极），一个氧化电极（阴极）以及电解质所组成。典型的电池如图19.6所示。最通常的电池反应是氢的氧化，$2H_2+O_2=2H_2O$。电解质是浓NaOH溶液。把氢气供给阳极，在阳极氢被催化离解并被氧化成H^+离子，然后H^+和OH^-反应生成H_2O，即：$2H_2+4OH^-\rightarrow 4H_2O+4e$。把氧气（通常为空气）供给阴极，在阴极氧被还原，即：$O_2-2H_2O+4e\rightarrow 4OH^-$。该电池的电动势大约1 V。

燃料电池的最大效率是产生了$-\Delta G=|z|FE$那么多电能的自由能与电池反应的ΔH之比：

$$\epsilon(\max)=\frac{-\Delta G}{\Delta H}=\frac{|z|FE}{-\Delta H}$$

例如在25℃时的H_2/O_2燃料电池中，$\epsilon(\max)=-229\ kJ\ mol^{-1}/-242\ kJmol^{-1}=0.95\ (95\%)$。这一热力学效率并不能达到，因为欲使得电极反应进行在阳极和阴极上均需要一定的过电位。此外，输出电压还必须因电池的$I\mathscr{R}$降而减少。故工作电压为

$$\Delta\Phi_i=E-I\mathscr{R}-(\eta_{阳极}+\eta_{阴极}) \qquad (19.12)$$

过电位η包括了因扩散及电极反应两者的共同贡献。这些项可以从方程式(19.4)，(19.5)及(19.11)计算出来。

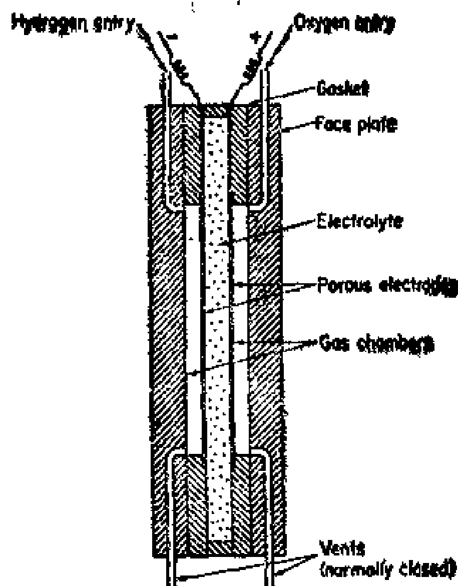


图19.6 具有多孔电极的H_2—O_2燃料电池

例19.5 根据镀铂的石墨电极组成的H_2/O_2燃料电池中。其交换电流密度为i（阳极）$=1.00\times10^{-1}Am^{-2}$，$i$（阴极）$=1.00\times10^{3}\ Am^{-2}$。计算电池以电流$i=0.300Am^{-2}$工作时电池的效率。假定：两电极上$\alpha=0.500$，$R=0.500\ \Omega m^{-2}$，$I_\delta/I_{max}=0.500$　$T=350\ K$。

Tafel方程可以用来计算活化过电位，方程(19.11)可以用来计算扩散过电位。

阳极过电位：

$$\eta_a=\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{i}{i_0}=\frac{(8.314JK^{-1}mol^{-1})(350\ K)}{(0.5)(96485\ Cmol^{-1})}\ln\frac{i}{i_0}$$

$$=0.0603\ln\frac{i}{i_0}=0.0603\ln\frac{0.30}{10^{-1}}=0.066\ V$$

阴极过电位：

$$\eta_c=0.0603\ln\frac{0.30}{10^{-3}}=0.344\ V$$

$I\mathcal{R}$降：

$$(0.30)(0.5)=0.15\ \text{V}$$

扩散过电位：

$$2(0.0603)\ln(1-0.5)=0.084\ \text{V}$$

因此，

$$V=1.180-0.066-0.344-0.15-0.084=0.536\ \text{V}$$

$$\epsilon=0.536/1.180=45\%\ \text{的热力学效率}$$

燃料电池的效率因使用多孔电极而明显增加，18.2节中给出了表面张力基础理论的应用。方程式(19.10)之极限电流密度 $i=DzFc/\delta$ 随扩散层厚度 δ 的减小而增加。在平板电极中，δ 大约为 0.5mm，但是在细孔中，δ 不能超过孔的直径，它可能大约为 10^{-4}mm。由于孔中气压太大会使液体挤出孔外，过小又让液体淹没了孔道。因此，多孔电极中气体的压力是很重要的。

蓄电池在以下两特性方面与燃料电池相当类似：(1)所有的反应物都在一相同容器中；(2) 反应可以通过对电池充电而回复过来。开发轻便高效率的蓄电池作为机动车动力的应用是一个重要的研究领域。

习　题

1. 电池 $Ni|H_2|NaOH|O_2|Ni$ 在 25°C 下工作，$E°=1.00$V，阴极 $\alpha=0.58$。若 $i_0=7.00\times10^{-6}\text{Acm}^{-2}$。计算当 $\eta=0.10, 0.50, 1.00, 2.00$ 和 5.00 V 时通过电池的电流。
2. 电极 $Pt|Ce^{4+}, Ce^{3+}$ 的交换电流密度可从表 19.1 查得。$E°=1.61$V。计算电流密度 i 与外加电压 V 的函数关系。假定只存在活化过电位，且离子的活度为 1($\alpha=0.50$)。
3. 若 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的浓度分别为 0.05mol dm^{-3} 且活度系数分别为 $\gamma_\pm=0.90$ 及 0.80，重复计算上题结果。
4. 1 L1.00mol dm^{-3} 的 $CuSO_4$ 溶液用铂阳极和面积为 100cm^2 的铜阴极进行电解，所通过的电流恒定为1.00A.在氢气析出前，估计电解大约可以进行多久？溶液中可剩有多少份的原始铜？（假定铜的沉积不受扩散限制）。
5. 在电池 $Pt|X|H_2|H^+||KCl|HgCl|Hg|Pt$ 中测定了阴极 X 的过电位。当 pH = 7.00，25°C 下电池具有 $E=1.325$V，试求 X 上的过电位是多少？
6. Bowden 和 Rideal[*Proc. Roy. Soc.*, *A*120, 59(1928)] 在 25°C 时用汞阴极在稀 H_2SO_4 中测得了下列析氢过电位：

$10^7 i(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.9	6.3	28	100	250	630	1656	3300
η(V)	0.60	0.65	0.73	0.79	0.84	0.89	0.93	0.96

计算该反应的 i_0 和 α。

7. 甲醇在 373 K 1mol dm$^{-3}H_2SO_4$ 中以 200A·m^{-2} 的电流密度发生电化学氧化时，在铂黑电极上需要 0.44V 的过电位，则 Pt-Ru-Mo 合金催化剂上为0.23V。当过电位均为 0.30V 时，在这两种催化剂上的相对反应速度是多少？
8. 对很稀的乙酸(pH = 5)溶液，低碳钢是一种合宜的容器吗？会发生可观的腐蚀吗？

9. 一个镉杂质样品大约含有0.5%Zn和0.5%的Cu，在电流密度150mAcm^{-2}时进行电解精炼。假定阴极和阳极具有相同的面积，加到电池上的电压应为多少？溶液中$CdSO_4$的浓度是0.8 mol dm^{-3}，$\alpha=0.50$，$i_0=1.0$mAcm^{-2}。假如无扩散极化，且$T=300$K，问纯Cd会在阴极上沉积吗？

第20章 粒子与波

在第4章中，曾应用实物粒子的波动性质来确定分子中允许的能级。在给出理论公式时并没有详细讨论推导出公式的理论。而在本章中，我们将考虑理论的理性依据和一些简单的应用例子。

1926年，E. Schrödinger和W. Heisenberg各自独立地发现了处理物质波粒二象性的一种新的力学的基本原理。Schrödinger的方法称为*波动力学*，而Heisenberg的方法则叫*矩阵力学*。尽管它们具有不同的数学形式，但是从它们的基本物理概念看，这两种方法本质上是等价的。它们代表了一种被称为*量子力学*的基础理论的不同形式。化学家对Schrödinger的数学更熟悉些，并且通常应用他的方程作为量子力学在化学中应用的基础。

波动力学的核心是一个方程——*Schrödinger波动方程*。取氢原子或双原子分子的振动运动为例，量子力学描述它们的运动是从建立专门适合它们的波动方程开始。然后，得到以数学函数形式表示的方程的解，并被称为*波函数*。波函数包含了我们希望知道的关于氢原子或双原子振子的所有信息。用特定的数学*算符*作用到波函数上就能得到那些信息。这样三步——建立波动方程，解方程得到波函数，再应用波函数去获悉能量、动量、空间分布等等——是处理任何量子力学问题的标准步骤。

本章主要叙述Schrödinger量子力学的建立。这里有四个问题需要考虑。Schrödinger的波动方程是从哪里来的？方程是根据什么规则建立的？如何解方程得到波函数？什么是获得波函数所包含的物理信息的关键？

应用量子理论讨论平动的能量，就能说明上述问题的答案。另外，应用讨论所得的结果发展了一种叫做*自由电子分子轨道理论*的理论。这种理论能处理具有共轭π键的分子中的电子行为。

20.1 波的运动

量子力学的Schrödinger波动方程是与牛顿物理中对于波的论述紧密相关的。本节是对波的运动的概貌作一回顾，这将有助于后面对量子力学的理解。我们将解释平面正弦波的数学描述，并表明经典物理中的微分波动方程是如何建立的。

考虑在风和日丽的日子里漂向海岸的海洋中的水波。我们可以把它们看作到处都有相同特征的理想波。它们以速度v向前移动，v是描述一个具体的波峰向海岸方向——定义为x方向——运动的速度。波长λ是两个波峰之间的距离，而单位时间内通过某指定位置的波峰数目是频率ν。这些参数通过公式$\lambda\nu=v$联系起来。相继两个波峰通过某指定点所需要的时间称为波的周期τ，它是$1/\nu$。波有高度或称振幅A，它是波峰和波谷之间垂直距离的一半。

数学上如何表达上面这些信息呢？首先，我们忽略海洋具有的三维特征，从而简化了

问题。考虑水波是在一个平行于传播方向 x 的假想的墙面上行进。坐标 z 是当水波沿着墙移动时水在向上方向的位移。用这个位移来描述波是很方便的。位移 z 是位置 x 和时间 t 的函数，$z=f(x,t)$。

我们希望确定函数 $f(x,t)$ 的形式。考虑两张水沿着墙移动的图案的快照，一张是在时间 $t=0$ 时照的，另一张是在比 $t=0$ 迟一些的时间 t 照的。在这间隔 t 中，一个开始在 x 位置的波峰将向前移到 $x+vt$ 的位置。为了重现原来的振幅，我们必须从 x 值中减去 vt，这样

$$z=f(x-vt) \tag{20.1}$$

这是变量 x 和 t 同时出现在描写波的振幅 z 的函数中的一般形式。

显函数 $f(x-vt)$ 是什么？自然界存在许多形式的波列，正弦波是其中最简单和最一般的一个。光的电磁场是正弦波，小提琴的琴弦以正弦波的运动而发出声音，分子振动可以用正弦波描述得相当正确。量子力学的 Schrödinger 波动方程和正弦波有密切关系。

在 x 方向上，以速度 v，波长 λ，频率 ν 和振幅 A 行进的正弦波在数学上可用正弦函数描述，

$$z=A\sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)\right]=A\sin\left[2\pi\left(\frac{x}{\lambda}-\nu t\right)\right] \tag{20.2}$$

这里 z 称为波函数。此方程告诉我们在任意点 x 和任意时间 t 的位移 z。

假如我们每次仅仅注意 z 与一个变量的依赖关系，即冻结 t 或 x 中的任一个，波就变得显而易见了。首先，固定时间为常数（$t=0$ 是最简单的情况），并以 z 对 x 作图［图20.1(a)］。或者，固定 x 为常数（设 $x=0$），以 z 对 t 作图［图 20.1(b)］。在两种情况中，我们选择 $t=0$ 或 $x=0$ 都是任意的。［写一个和方程(20.2)一样的余弦函数形式的同一个波。］

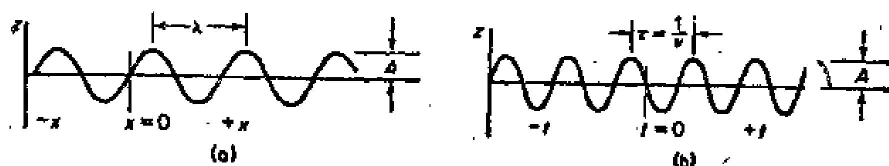


图 20.1 (a)固定时间的正弦函数，位移 z 是 x 的函数。(b)固定位置的正弦函数，位移 z 是 t 的函数

20.2 经典波动方程

正弦（或余弦）函数描述的周期运动来源于实际上存在的力。考虑这种情形下具体的力，该函数可以直接从牛顿第二运动定律导出。在这一推导中，首先得到一个微分方程，然后必须解这个方程以得到波函数 $z=f(x,t)$。这个微分方程出现在许多物理问题中，它是一般的波动方程或称经典波动方程：

$$\frac{\partial^2 z(x,t)}{\partial x^2}=\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 z(x,t)}{\partial t^2} \tag{20.3}$$

方程指出波函数 $z(x,t)$ 具有一个值得注意的性质。波函数对于位置 x 的二阶微商直接正比于它对时间 t 的二阶微商。比例因子是简单的 $1/v^2$。

方程(20.3)是重要的，因为对寻找一个表达量子力学的 Schrödinger 方程的方法，这样描写波的运动是一个方便的出发点。

例 20.1 证明方程(20.1)的 $z(x,t)$ 满足波动方程(20.3)。

$z = A\sin(2\pi/\lambda)(x-vt)$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t = A\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\cos\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt),\quad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x = -Av\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)\cos\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_t = -A\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)\sin\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt),\ \left(\frac{\partial z^2}{\partial t^2}\right)_x = -Av^2\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)\sin\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt)$$

$$= -\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)z \qquad\qquad = -\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)v^2 z$$

因此，

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right) = \frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}\right)$$

20.3 与时间无关的经典波动方程

在物理学与化学中许多问题与时间无关，因此，形成一个不含时间变量的经典波动方程是有用的。我们可从方程(20.3)得到一个与时间无关的波动方程，只要能把通解 $z(x,t)$ 写成两个函数的乘积，其中一个只与 x 有关，而另一个仅与 t 有关。

$$z(x,t) = \Psi(x)\Phi(t) \tag{20.4}$$

现在，独立变量 x 和 t 分开出现在函数 $\psi(x)$ 和 $\phi(t)$ 中。问题是这样的解是否可能，答案是肯定的但须满足一定的条件。当 $z(x,t)=\Psi(x)\phi(t)$ 时，比较方程 (20.3)的左边和右边，就能证明解 $\Psi(x)\phi(t)$ 是可能的，并可看到哪些是它的限制条件。但是，左边变成

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)_t = \phi(t)\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \tag{20.5}$$

右边变成

$$\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}\right)_x = \Psi(x)\frac{1}{v^2}\frac{d^2\phi(t)}{dt^2} \tag{20.6}$$

假如解 $z=\Psi(x)\phi(t)$ 是正确的，根据方程(20.3)我们可看出方程(20.5)和(20.6)的右边必须相等，因此

$$\frac{1}{\Psi(x)}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2}\frac{1}{\phi(t)}\frac{d^2\phi(t)}{dt^2} \tag{20.7}$$

上式左边只是 x 的函数，而右边仅是 t 的函数。只有在非常特殊的条件下，式(20.7)才能对所有 x 和 t 的值保持相等关系，这个条件就是式子两边都等于相同的常数。为了以后方便起见，我们设此常数为 $-\beta^2$.这样便找到了使解 $z(x,t)=\Psi(x)\phi(t)$ 适用的条件.使等式(20.7)两边都等于常数 $-\beta^2$ 则给出两个方程，一个只包含变量x,而另一个仅包含变量 t。

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \beta^2\Psi(x) = 0 \tag{20.8}$$

$$\frac{d^2\phi(t)}{dt^2} + v^2\beta^2\phi(t) = 0 \tag{20.9}$$

方程(20.8)就是我们要寻找的与时间无关的经典波动方程。它的一个解是

$$\Psi(x) = A\sin\beta x \tag{20.10}$$

这里 A 是求解积分过程中出现的常数。

例 20.2 验证式(20.10)是方程(20.8)的一个解。将式(20.10)代入方程(20.8)。

式(20.10)表示的解是和当我们设 $t=0$ 时经典波动方程的解(20.2)式等价的。由此，$\beta=\frac{2\pi}{\lambda}$，并且方程(20.8)成为

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi(x)=0 \tag{20.11}$$

方程(20.11)是根据经典力学描写的一个与时间无关的波。当涉及与时间有关的过程，我们将需要一个能给出$\Psi(x,t)$的有关方程。

20.4 Schrödinger 波动方程

严格地说，Schrödinger 波动方程是不能够从任何一个更基本的假设推得的。它本身就是一个假设，它在量子力学中占有的地位类似于牛顿定律 $F=ma$ 在经典力学中所占的地位。然而，这个理论决不是它的创造者在阳光灿烂的一天漫步于 Kiel 海滩时忽然想出来的。

一种更合适的出台方式本该是跟随在至 1926 年发展完成的小粒子的新物理学的后面。回顾一下新物理学的重要组成部分。首先，Planck 和 Einstein 证明了电磁辐射的使人惊奇的波粒二象性。然后，Bohr 对氢原子光谱的成功解释迫使原子的经典图像必须用引入能量和动量量子化概念加以修正。1924 年，De Broglie 说明了如何在电子绕核运动中加入波性后就能推得氢原子的 Bohr 轨道。他用等式 $\lambda=h/p$ 把他关于波的行为的思想应用到所有的粒子。这里 p 是粒子动量的值（见第43页）。这个等式于 1926 年被电子衍射实验结果所证实。

把牛顿经典物理和 De Broglie 关子波粒二象性的思想联姻，就能得到 Schrödinger 波动方程。这种得到 Schrödinger 方程的途径是特别有益的，因为它非常清晰地表明了Schrödinger量子力学的中心思想，即具有原子或分子大小的体系的性质是具有明显的波的行为，这可从牛顿物理对波行为的标准一维微分方程，即与时间无关的特殊形式的经典波动方程式(20.11)出发。原子和分子的许多有意义的性质，例如结构和能级，都是与时间无关的。

这里关键的一步是假设原子和分子的粒子服从方程(20.11)，并附加基本条件：粒子波长遵循 De Broglie 关系式 $\lambda=h/p$。首先，应用 $E=E_k+U$（这里 E 是粒子的总能量，而 E_k 和 U 分别是动能和位能），写出 De Broglie 波长的更有用的形式。现在，$p^2=(mv)^2=2mE_k=2m(E-U)$，因此，$\lambda=h/mv$，得到

$$\lambda^2=h^2/2m(E-U) \tag{20.12}$$

把式(20.12)代入方程(20.11)，经整理后得

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\right)\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+U\Psi(x)=E\Psi(x) \tag{20.13}$$

这就是 Schrödinger 波动方程。但它不是最一般的 Schrödinger 方程，这是因为：(1)它不含时间；(2)它只是一维的(x)，我们将看到，这个方程或它的三维形式是对原子或分子与时间无关行为的所有计算的出发点。

Schrödinger 方程经常写成一种简略的符号形式，

$$\hat{H}\Psi(x)=E\Psi(x) \tag{20.14}$$

符号$\hat{H}$表示 Hamilton 算符，

$$\hat{H}=\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}+U(x) \tag{20.15}$$

用特殊符号$\hat{H}$而不用没有装饰的H,是为了强调$\hat{H}$是一个数学指令而不是一个普通的函数。作为进行数学运算的指令，我们称它为算符。在这种情况下,指令要求对波函数$\Psi(x)$进行一定的运算。假如进行了这样的运算，结果将告诉我们体系的总能量E。

20.5 平动能

在以下几章里，将对各种体系建立 Schrödinger 波动方程。用波动方程来描写氢原子、更大的原子以及分子中的电子。还将用它来分析像转动和振动那样的分子运动，并且它将出现在与分子磁性有关的问题中。但是，最简单的应用则是论述一个粒子（电子、原子或分子）在空间的平动。这个问题将表明波动力学是如何工作的。

一个真实的粒子不受限制地在空中飞驰而不与物质和力场相互作用是不可能的。因而，完全自由的粒子是一个人为的概念。相互作用将对一个粒子的自由平动产生边界，这就像钢筒的壁限制气体一样。所以，有用的量子力学处理总是考虑一个被限制在一定容积里的粒子。

假如把空间降低到一维，那末问题就变得更简单，而仍然保留了它的可用性。虽然一维体系可以更现实地想象为在一根金属线中的粒子，例如电子，但我们仍然称它们为箱中的粒子。把粒子限制在有限的空间范围内运动，从$x=0$到$x=a$,在此范围内它的位能U是常数。为方便起见，我们设$U=0$。利用箱子每边的无限的势能墙建立对粒子的限制。从而，在这个箱中的粒子的势能变成

$U=0$（一个常数）$0<x<a$

$U=\infty$　　　　$x\leqslant 0$ 和 $x\geqslant a$

由于粒子需要无限大的能量才能从箱中跑出去，所以它被限制在$x=0$和$x=a$的界线内，于是，Schrödinger 方程仅须考虑这个空间范围。图 20.2 表示一维势箱的势能函数。

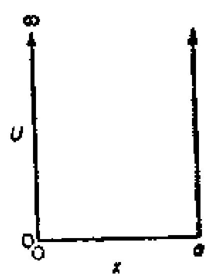


图20.2 一维箱中电子的势能函数

假如能写出 Hamilton 算符，那末，立刻就可得到 Schrödinger 波动方程。观察方程(20.15)，就能发现一个体系的 Hamilton 算符与另一体系的区别在于它的位能项$U(x)$。这样，在提出一个问题时，首先要考虑位能函数。如果在粒子能运动到的所有地方$U(x)=0$，那末式(20.15)中的 Hamilton 算符就变成$\hat{H}=(-h^2/8\pi^2 m)\,d^2/dx^2$。然后，Schrödinger 波动方程$\hat{H}\Psi=E\Psi$是

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}=E\Psi(x) \tag{20.16}$$

方程改写为

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}+k^2\Psi(x)=0 \tag{20.17}$$

这里

$$k^2=\frac{8\pi^2 m E}{h^2} \tag{20.18}$$

利用这个形式，就能得到通解为

$$\Psi(x)=c_1\sin kx+c_2\cos kx \tag{20.19}$$

式中 c_1 和 c_2 是任意常数。

例20.3 证明对 c_1 和 c_2 的所有值，式(20.19)是方程的一个解。

从式(20.19)出发计算 $\Psi(x)$ 的二阶微商，并且将它和 $\Psi(x)$ 一起代入方程(20.17)。

看来式(20.19)可以是我们的解，但是在它成为有用之前还需做些工作。具有式(20.19)形式的结果表示了所有微分方程的一般性质。由于 c_1 和 c_2 是积分常数，因此存在无限个解，但是并非所有的解都适合所研究的物理场合。现在的任务是选择能用于我们讨论的问题的那些特解。利用使 $\Psi(x)$ 成为可接受的解的那些限制，就可计算出式(20.19)中的常数。这些限制通称为边界条件。为了知道它们是什么。我们现在必须先考虑波函数 $\Psi(x)$ 的意义和用途。

20.6 波函数的统计解释

假设通过某种方法已知一个具体的量子力学问题的合适的解 $\Psi(x)$。那末 $\Psi(x)$ 意味着什么？$\Psi(x)$ 又是如何告诉我们关于这个量子力学体系（它可以是一个氢原子，一个 Cl_2 分子，或一个箱中的粒子）的性质？

1926年，M. Born 提供了一种回答。他说明了波函数是用几率来描写粒子。$\Psi^2(x)dx$ 给出了在空间范围 x 到 $x+dx$ 内粒子出现的几率 $(\mathscr{P}x)dx$。在某些场合 $\Psi(x)$ 是一个包含虚数 i 的复函数。此时几率是 $\Psi^*\Psi dx$，这里 Ψ^* 是 Ψ 的共轭复数，用 $-i$ 取代 Ψ 中所有的 i 就得到 Ψ^*。例如，若 $\Psi=Ae^{-ix}$，则 $\Psi^*=Ae^{ix}$。

就箱中粒子而言，Born 的假设告诉我们如何去计算在箱中任何区域内找到粒子的几率。这是一个对位置问题的统计回答。按照波动力学，人们是不能期望精确地知道粒子在什么地方，而仅仅能知道在给定的区域内找到它的机会。这种描述和经典物理形成了明显的对比。以经典波为例，我们可以想象在海波中有一块软木在位置 x 处上下浮动。如果波的运动是用式(20.2)描述的，我们能对给定的 x 和 t 计算出 z，从而精确地说出软木所处的位置（上面，下面，或中间某处）。在量子力学体系中必须放弃这样的精确性。人们仅仅能说明在给定的区域内粒子出现的几率。通过对大量数目的等同体系的测量就能知道实验上的几率。在指定范围内粒子出现的几率是在该范围内有粒子出现的体系数目除以总的体系数目。

Born 的解释是和 Heisenberg 1927年提出的测不准原理一致的，该原理可严格地从 Schrödinger 方程推得。此原理说明在同时测量粒子的动量 p 和位置 x 时，测量的偏差的乘积必须恒满足关系

$$\Delta p\cdot\Delta x\approx h/2\pi \tag{20.20}$$

这个关系表明，假如我们能精确地推断粒子的位置($\Delta x\to 0$)，则粒子的动量的偏差将趋向无限大。($\Delta p\to\infty$)。这是一个不能接受的物理图像。因而，量子力学必须使用几率的语言。

Born 的解释同样还强调了粒子的量子力学描述的波性。像经典物理中那样，波函数

可看作是一个振幅函数。就光波而言，光的强度（或电磁场的能量）是正比于波的振幅的平方。对于光量子或光子 $h\nu$，光波在任何区域的振幅越大，则在该区域内光子出现的几率也越大。量子力学对波函数的 Born 解释也与此类似。波函数有最大振幅的空间区域内粒子出现的几率也最大。

20.7 波函数的进一步特征

由 Born 的假设，我们能立即写出用 $\Psi(x)$ 描写的粒子在空间某区间内（如 $x=c$ 和 $x=d$ 之间）出现的几率。这个几率是该区域内所有各部分的几率 $\mathscr{P}(x)\,\mathrm{d}x$ 的总和。此加和等价于积分

$$\mathscr{P}(c\leqslant x\leqslant d)=\int_c^d \mathscr{P}(x)\mathrm{d}x=\int_c^d \Psi^2(x)\mathrm{d}x \qquad (20.21)$$

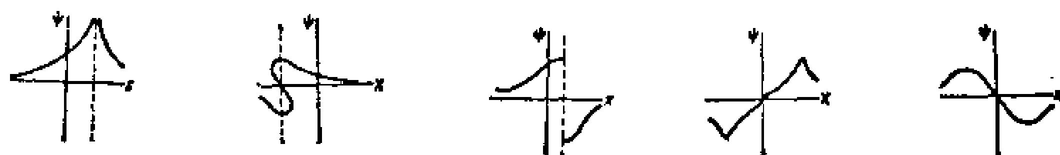
以式(20.21)形式表示的 Born 假设对波函数提出了另一些重要的条件。首先是归一化条件。假若把式(20.21)的界限扩展到 $\pm\infty$，那末积分必须等于一。因为粒子一定总是出现在该区间内：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^2(x)\mathrm{d}x=1 \text{ 或 } \int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x)\Psi(x)\mathrm{d}x=1 \qquad (20.22)$$

符合这个要求的波函数称为是归一化的。要使波函数在物理上可接受，还必须满足另外一些数学上的条件：

1. $\Psi(x)$ 和 $\mathrm{d}\Psi(x)/\mathrm{d}x$ 必须处处是有限的；
2. $\Psi(x)$ 和 $\mathrm{d}\Psi(x)/\mathrm{d}x$ 必须处处是单值的；
3. $\Psi(x)$ 和 $\mathrm{d}\Psi(x)/\mathrm{d}x$ 必须处处是连续的。

图 20.3 列出了各种满足和不满足这些条件的波函数的例子。



此函数在 x 为某值时是无限的　　此函数在允许的 x 范围内不是单值的　　此函数不是处处连续的　　此函数在每个歧点有不连续的微商　　此函数满足所有要求，因此是可以接受的

图 20.3 波函数 Ψ 的例子。它们分别满足或不满足物理上可接受的 Ψ 的条件

根据 Born 的假设，$\Psi(x)$ 须满足的那些条件是可以理解的。因为波函数对应于粒子出现在某确定点几率的确切值，所以不能是无限的。如果波函数是双值的，那末对相同的位置将会出现两个几率，这是没有物理意义的。根据同样精神，不连续的波函数不能对应一个物理上允许的图像，因为它将导致一级微商（由此导致动量）是无限的（见 20.13 节）。关于对粒子动量的类似的讨论，产生了对微商 $\mathrm{d}\Psi(x)/\mathrm{d}x$ 的另一些条件。在求解 Schrödinger 波动方程时，记住 Born 的假设和关于波函数的三个条件是必要的。它们是物理上选择正确的解的关键。

20.8 波函数的正交性

式(20.22)表达了归一化条件，它是量子化体系所有合适的波函数都具有的一个性质。另一个经常有用的性质是正交性。假如两个不同的波函数 Ψ_n 和 Ψ_m 满足

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_m\Psi_n\mathrm{d}x=0 \quad 或 \quad \int_{-\infty}^{\infty}\Psi_m^*\Psi_n\mathrm{d}x=0 \tag{20.23}$$

则称它们是正交的。式(20.23)是波函数的一个通性。一个指定的 Schrödinger 方程所有解的波函数之间通常是相互正交的。

两个相互正交并且都归一化的波函数称为是正交归一化的。它们满足条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_m\Psi_n\mathrm{d}x=\delta_{mn} \quad 或 \quad \int_{-\infty}^{\infty}\Psi_m^*\Psi_n\mathrm{d}x=\delta_{mn} \tag{20.24}$$

这里 Kronecker delta δ_{mn} 是一个具有两个数值的函数，当 $m=n$ 时 $\delta_{mn}=1$，而当 $m\neq n$ 时 $\delta_{mn}=0$。

当两个或更多的波函数对应于相同的能级时，将出现正交规则的例外。这样的能级称为是简并的。简并能级的波函数不总是相互正交。可是，它们与作为同一个 Schrödinger 方程解的所有其他波函数则是正交的。

20.9 平动波函数

式(20.19)为我们提供了波动方程的无数个解。现在的任务是从那个集合中选择物理上可接受的解。Born 的假设和前节中给出的对$(x)\Psi$ 的限制使这样的选择可以实现。

首先注意到，由于在箱外找到粒子的几率必须是零，所以 Born 的假设暗示在那里的 $\Psi(x)=0$。这一点看来似乎没多大意义，因为最初提出这个问题就是仅仅考虑箱内范围。然而，当和 $\Psi(x)$ 必须是连续函数的条件联系起来，它就变得有意义了。由于在箱外 $\Psi(x)=0$，所以在箱壁处 $\Psi(x)$必须渐渐地趋向于零。这样，就可知道在这两个有用的位置上的 $\Psi(x)$值：

在 $x=0$ 处$\Psi(x)=0$ 和在 $x=a$ 处$\Psi(x)=0$，这些对 $\Psi(x)$的限制就是边界条件。

应用边界条件就能从式(20.19)的集合中选择物理上有意义的波函数。考虑第一个限制，在 $x=0$ 处 $\Psi(x)=0$。式(20.19)变成 $\Psi=0=c_1\sin 0+c_2\cos 0$。由于 $\sin 0=0$ 和$\cos 0=1$，则 $c_2=0$，剩下

$$\Psi=c_1\sin kx \tag{20.25}$$

成为一组物理上可接受的解。

第二个限制，在 $x=a$ 处，$\Psi=0$，由式(20.25)得

$$\Psi=0=c_1\sin ka \tag{20.26}$$

等式(20.26)能得到满足的条件是

$$ka=n\pi \tag{20.27}$$

$n=0,1,2,3,\cdots$，但是 $n=0$ 必须排除。[为什么？] 把 $k=n\pi/a$代入式(20.25)就得到物理上可接受的解，

$$\Psi = c_1 \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{20.28}$$

最后，需要计算常数 c_1。利用归一化条件式(20.22)进行计算，

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} c_1^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx = c_1^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx \tag{20.29}$$

式(20.29)的积分限被改变了。由于粒子只能出现在 $0<x<a$ 范围内，因此在该区域内粒子出现的几率必须是一。积分值是 $a/2$，于是 $c_1^2(a/2)=1$，并给出 $c_1=(2/a)^{1/2}$。这样，对范围在 $x=0$ 到 $x=a$ 的一维箱中粒子的归一化波函数是

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{20.30}$$

利用在 $x=0$ 和 $x=a$ 处 $\Psi=0$ 的边界条件来选择波动方程的解，就自然得到整数 $n=1,2,3,\cdots$。整数 n 是粒子的量子数，习惯上用表明量子数的记号 $\Psi_n(x)$ 标记特定的解。用 $\Psi_n(x)$ 这个解表示的粒子被认为处于 $\Psi_n(x)$ 状态。

图 20.4(a)列出了几个具有低量子数状态的波函数。节点($\Psi_n=0$ 的位置)及 Ψ_n 的正值与负值区域的出现是量子力学波函数具有的共同特征。节点的数目随着 n 的增加而增加。独特的是，具有最低可能量子数的波函数是没有节点的。

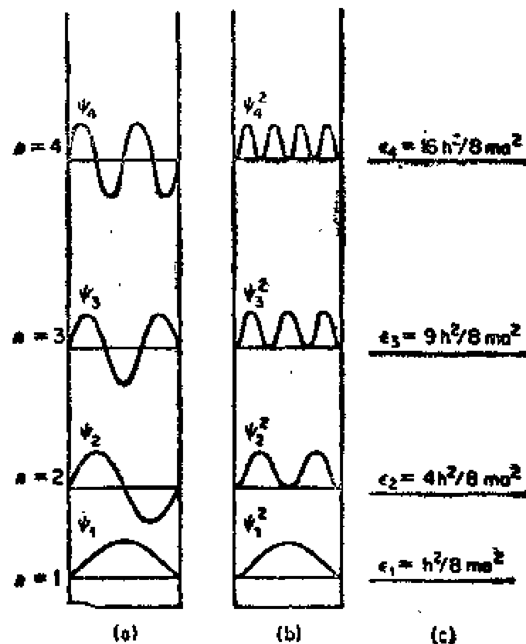


图 20.4 (a)一维势箱中电子的波函数 Ψ。(b)图(a)所示状态的几率密度函数 Ψ^2。(c)图(a)所示状态的能级

对于在位能为常数的有限区域内运动的粒子，它有如图 20.4(a)所示的具有确切波长的波函数。波长随着 n 值的增大而缩短。但是，动能是随 n 而增大的，因此，强调一下波长和动能的对应关系则更为有用。高的动能和短的波长相联系，这是量子力学的一个普遍规律。这些观察仅适用于位能是常数或接近于常数的体系。

图 20.4(b)画出了函数 $\Psi^2(x)$ 的例子。这个函数可以用来计算在一维箱中的任意区域内粒子出现的几率。

例 20.4 证明式(20.30)中任何一对不同 n 值的波函数是正交的。

设 $n=l,m$，两个不同的整数。

$$\int_0^a \Psi_l \Psi_m \mathrm{d}x=\frac{2}{a}\int_0^a \sin\left(\frac{l\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{2}{a}\int_0^a \frac{1}{2}\left[\cos(l-m)\frac{\pi x}{a}-\cos(l+m)\frac{\pi x}{a}\right]\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{\pi}\left[\frac{\sin(l-m)\frac{\pi x}{a}}{l-m}-\frac{\sin(l+m)\frac{\pi x}{a}}{l+m}\right]_0^a=0$$

例 20.5 (a)计算图 20.4 中每个量子数对应的波长。(b)证明计算所得波长服从 De Broglie 关系 $\lambda=h/p$。

(a)

n	1	2	3	4
λ	$2a$	a	$2a/3$	$a/2$

(b) $\epsilon=\frac{p^2}{2m}$，$p=\sqrt{2m\epsilon}$，$n=1$，$\epsilon_1=\frac{h^2}{8ma^2}$，

$p=\sqrt{h^2/4a^2}=\frac{h}{2a}$，$\lambda=\frac{h}{p}=2a$，等等。

例 20.6 分别计算处于 Ψ_1 和 Ψ_2 状态的粒子在 0.49 a 到 0.51 a 之间出现的几率。

由式(20.21)和(20.30)得

$$P=\int_{0.49a}^{0.51a}\Psi^2\mathrm{d}x=\int_{0.49a}^{0.51a}\left(\frac{2}{a}\right)\sin^2\frac{n\pi x}{a}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{2}{n\pi}\left[\frac{n\pi x}{2a}-\frac{1}{4}\sin\frac{2n\pi x}{a}\right]_{0.49a}^{0.51a}$$

$n=1,\mathscr{P}_1=0.0399$；$n=2,\mathscr{P}_2=0.0001$。

20.10 能量量子化

把粒子约束在用量子数 n 指定的状态 $\Psi_1,\Psi_2,\cdots$ 就导致了能量量子化。把含有量子数的式(20.30)和定义 k 的式(20.18)结合起来，即得出

$$k^2=\frac{8\pi^2 mE}{h^2}=\frac{n^2\pi^2}{a^2},\tag{20.31}$$

这样，箱中粒子的允许能级 E_n 是

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ma^2},\tag{20.32}$$

对于在长度指定为 a 的箱内而质量指定为 m 的粒子，仅仅某些能量是允许的。能量是量子化的。图 20.4(c)列出了由式(20.32)得到的某几个能级。这些平动能级曾经在 4.4 节讨论过。我们对该节作一下回顾，特别是关于平动能量子的大小。

人们应该特别注意的是，能级的分裂怎样依赖于箱的长度 a。随着粒子的空间变量增大，能量子就变小，而且能级趋于更密集。当箱的长度变得非常大时，量子化实际上消失了。因此，随着箱子长度的增加，量子行为绝妙地过渡到了经典行为。这个结果说明了量子力学的一个一般原理：量子化是由于对粒子所占据的空间范围的限制而引起的。

20.11 零点能和测不准原理

量子力学体系的最低能量状态称为基态。特别是，这个状态的能量不为零，称为零点能。例如，按式(20.32)，最低允许的平动能量是 $E_1=h^2/8ma^2$。

零点能的存在是一个纯粹的量子力学效应，仅仅在微观体系中方能观察到它。在宏观世界的日常生活中没任何经历会使我们去怀疑这样的情况——高尔夫球能够处于完全静止状态，动能为零。零点能是测不准原理的一个结果。假设粒子可以具有能量 $E=0$。它的动量 $p=(2mE)^{1/2}$ 将同样恰好为零，因此，动量的偏差将是 $\Delta p=0$。但是，若 $\Delta p=0$，则式(20.20)将表明 $\Delta x=\infty$，因而就无法把粒子放在它的箱内。所以，一个箱中的粒子即使处于它的最低允许的能量状态，也必须有 $E>0$。

20.12 自由粒子

既使粒子的运动仍用波动方程描述，只要它是在没有边界情况下真正自由地运动，那末量子化就消失了。对自由粒子，将不存在为了建立边界条件而对 Ψ 的限制，可以任意地设式(20.19)中常数 c_1 或 c_2 中的一个为零，得

$$\Psi=c_1\sin kx=c_1\sin\left(\frac{8\pi^2mE}{h^2}\right)^{1/2}x$$

然而，要作进一步描述是不可能的。于是，式(20.33)给出了一个自由粒子的波函数。由于不存在对 K 的限制，则可假设 E 是任一个非零的正值。因此，对这样的粒子，能量存在一个连续变化的范围，而不是量子化的。

20.13 如何从波函数引出进一步信息

当粒子作与时间无关的一维运动时，它的所有物理性质*都可从该体系与时间无关的(定态)波函数 $\Psi(x)$ 推得。我们已经讨论过一个例子。Born 的假设 $\mathscr{P}(x)\mathrm{d}x=\Psi^*(x)\Psi(x)\mathrm{d}x$ 允许我们去计算一维空间任何区域内粒子出现的几率。假如我们做一个测量粒子位置的实验，那末，$\Psi(x)$ 就不允许我们去计算这个单次实验的结果。但是，如果我们做大量次数的实验，则 $\Psi(x)$ 将允许我们去计算从重复实验中得到的那种位置 x 的平均值。这个平均值用 $\langle x\rangle$ 标记，并称为可观察量 x 的期望值。我们能写出

$$\langle x\rangle=\int\Psi^*x\Psi\mathrm{d}x=\int x\Psi^*\Psi\,\mathrm{d}x=\int x\mathscr{P}(x)\mathrm{d}x$$

这恰恰正是 Born 假设所叙述的结果。

我们如何计算粒子的其他物理量呢？假定我们希望计算某一个可观察量的期望值 $\langle G\rangle$（比如动量），在实验上，只要对处于 $\Psi(x)$ 状态的体系重复测量 G，就可得到这个值。

* 这里忽略了自旋见21.9节。

量子力学的一个基本假设给出

$$\langle G\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}\widehat{G}\,\Psi\,\mathrm{d}x \tag{20.34}$$

这里$\widehat{G}$表示物理量 G 的算符。要注意一般说来$\widehat{G}$不是像 x 那样的简单因子，式(20.34)也不能改写为$\int\widehat{G}\Psi^{*}\Psi\mathrm{d}x$，但$\widehat{G}$必须被允许按它指出的那样对 Ψ 进行算符操作。

在量子力学中，可观察量是用算符代表的。算符$\widehat{G}$对应于可观察量 G。有关的量可先写成位置变量 x,y,z和(或) 动量分量 p_x，p_y，p_z 的函数。然后，算符可按表 20.1 中的两个特殊规则构成。一些例子可具体表明怎样构成算符。

表 20.1　量子力学算符

经典变量	量子力学算符	算符的表达式	运　算
位置 x	$\hat{x}$	x	乘以 x
动量 P_x	$\hat{P}_x$	$-\dfrac{ih}{2\pi}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$	对 x 求导并乘以 $-ih/2\pi$

例 20.7　处于一维箱内某态粒子的动量 p_x 的期望值是什么?

式(20.30)给出了波函数 Ψ。按照式(20.34)和表 20.1，$\langle P_x\rangle$可从下面得到

$$\langle P_x\rangle=\int_0^a\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]\left(\frac{-ih}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]\mathrm{d}x$$

$$=\frac{-ih}{2\pi}\left(\frac{2}{a}\right)\int_0^a\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\cdot\left(\frac{\pi}{a}\right)\cdot\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{-ih}{2\pi}\left(\frac{1}{a}\right)\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\Big|_0^a=0$$

这个结果并不奇怪，因为（对应 $+x$ 方向运动的）动量的正值恰恰和负值一样。（注意，由于已知箱外波函数是零，所以积分限用 0 和 a 来代替 $\pm\infty$。）

例 20.8　对处于一维势箱中 $n=1$ 的状态的粒子，P_x^2 值总是正的，它的期望值是什么?

P_x^2的算符是$(\widehat{P}_x)(\widehat{P}_x)$。

$$\widehat{P}_x^2=(\widehat{P}_x)(\widehat{P}_x)=\left(-\frac{ih}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\left(-\frac{ih}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)=\frac{-h^2}{4\pi^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$$

由式(20.30)和(20.34)得,

$$\langle P_x^2\rangle=\frac{2}{a}\int_0^a\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\frac{-h^2}{4\pi^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\left[\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]\mathrm{d}x$$

$$=\frac{-h^2}{4\pi^2}\left(\frac{2}{a}\right)\int_0^a\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\left[(-1)\left(\frac{\pi}{a}\right)^2\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]\mathrm{d}x$$

$$=\frac{h^2}{2a^3}\int_0^a\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x=\frac{h^2}{2a^3}\cdot\frac{a}{2}=\frac{h^2}{4a^2}$$

此结果可用能级公式(20.32)验证

$$P_x^2=2mE=2m\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right)=\frac{h^2}{4a^2}$$

20.14 算符

算符是量子力学中十分重要的概念．顾名思义，算符是一个对函数进行数学运算的指令，这个函数称为运算对象．例如，在表达式$\left(\frac{d}{dx}\right)f(x)$中，算符是$\frac{d}{dx}$，而运算对象是$f(x)$．假如$f(x)=x^2$，

$$\frac{d}{dx}f(x)=\frac{d}{dx}x^2=2x$$

在表达式$x\cdot f(x)$中，我们可以认为x是一个算符，它告诉我们用x去乘$f(x)$．

我们可把两个算符$\hat{O}_1$和$\hat{O}_2$的乘积写成$\hat{O}'=\hat{O}_2\hat{O}_1$或$\hat{O}=\hat{O}_1\hat{O}_2$．乘积算符$\hat{O}_1\hat{O}_2$告诉我们，首先对运算对象进行$\hat{O}_2$的运算，然后，再对其结果进行$\hat{O}_1$运算．例如，考虑$\hat{O}_2=\frac{d}{dx}$，$\hat{O}_1=x$，$f(x)=x^2$．于是，

$$\hat{O}_1\hat{O}_2f(x)=x\frac{d}{dx}x^2=2x^2$$

重要的是要注意

$$\hat{O}_2\hat{O}_1f(x)=\frac{d}{dx}x\cdot x^2=3x^2$$

因此，$\hat{O}_2\hat{O}_1\neq\hat{O}_1\hat{O}_2$．算符$x$和$\frac{d}{dx}$不能交换——交换就是改变它们在乘积中出现的次序．某些算符之间可以交换，而某些则不能．

当对任意两个函数f和g，成立

$$\hat{O}(\lambda f+\mu g)=\lambda(\hat{O}f)+\mu(\hat{O}g)$$

则称$\hat{O}$为线性算符．这里λ和μ是任意的实数或复数．例如$\frac{d^2}{dx^2}$是线性算符，但是，使被作用函数平方的算符SQ则不是线性算符．

假如，对函数f和算符$\hat{O}$，成立

$$\hat{O}f=cf \tag{20.35}$$

这里c是一个数，则称f是算符$\hat{O}$的本征函数，而c称为算符$\hat{O}$的本征值．

术语“本征函数”和“本征值”通常是和具有边值条件的微分方程的解相联系的．假如$\hat{O}$是一个微分算符，那末，式(20.35)是算符形式的微分方程的表达式，这样，求式(20.35)的本征函数和本征值的问题在数学上就等价于解微分方程和边值问题．当与某个可观察量O相联系的算符$\hat{O}$有本征值c，那末就能预期对该可观察量的测量将准确地给出值c．［对箱中的粒子问题，$\hat{x}$是否有本征值c？］

20.15 Hamilton 算符

作为Schrödinger方程的缩写符号形式$\hat{H}\Psi=E\Psi$的一部分，在20.4节已经引入了

Hamilton 算符 $\hat{H}$. 我们将表明如何用表20.1的规则使$\hat{H}$成为与时间无关的量子力学的能量算符。

Hamilton 量来源于经典力学，在那里，描述粒子运动和能量的方程可从牛顿第二定律 $F=ma$ 导出。1834 年，爱尔兰数学家 W. Hamilton 发展了这个定律的另一个公式，它是从体系的总能量而不是从力出发的。体系的总能量是它的动能 E_K 和位能 U 之和。经典物理的 Hamilton 量 H 是这样一种简单的加和：$H=E_K+U$。对单粒子的一维体系，$H=\frac{1}{2}mv^2+U(x)$。对本书处理的所有问题，位能仅仅是位置的函数。用动量 $p=mv$ 代替速度 v 来表示 H 常常更为方便，于是

$$H=\frac{p_x^2}{2m}+U(x) \tag{20.36}$$

现在直接根据表20.1，式(20.36)的经典 Hamilton 量 H 就变换成量子力学算符$\hat{H}$

$$\hat{H}=\left(\frac{1}{2m}\right)\left(\frac{-ih}{2\pi}\frac{d}{dx}\right)\left(\frac{-ih}{2\pi}\frac{d}{dx}\right)+U(x)$$

$$\hat{H}=\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}+U(x) \tag{20.37}$$

现在，我们看到式（20.15）引入的算符$\hat{H}$有一个简单的来源。它是按量子力学的处方配制的能量。

另一方面可看到，$\hat{H}$这个能量算符可用来计算由某个波函数 Ψ_n 所描写的粒子的能量。按照式(20.34)，

$$\langle H\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n^*\,\hat{H}\Psi_n dx \tag{20.38}$$

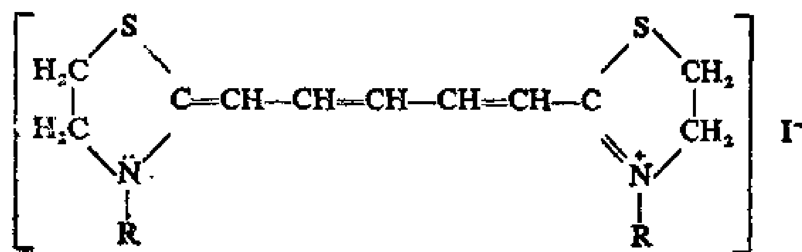
Schrödinger 方程(20.14) $\hat{H}\Psi_n=E_n\Psi_n$，给出

$$\langle H\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n^* E_n\Psi_n dx=E_n\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_n^*\Psi_n dx \tag{20.39}$$

因为对归一化的波函数来说，式(20.39)中的积分为一，所以$\langle H\rangle=E_n$。能量 E_n 是把$\hat{H}$作用到本征函数 Ψ_n 上所得到的本征值。

20.16 共轭染料的自由电子模型

我们可以把简单的箱中粒子理论应用于某些有意义的实际分子，它们是具有共轭双键



的分子，因此有流动的π电子。例如，考虑聚甲炔染料，这里写出了两个共振结构中的一个（见上页）．［你能写出另一个吗？］连接两个N原子的链上所有的键都是等价的。它们与苯上的C—C键相似。碳上的五个π电子和两个氮原子上多余的三个电子形成了一个八电子体系。

我们可应用箱中粒子理论计算这些分子在稀溶液中主吸收谱带的波长。用式(20.32)按$E_n=n^2h^2/8\,ma^2$给出能级。按照Pauli原理（第367页），每个能级可以容纳两个自旋相反的电子。图20.5显示了能级图形。这样，8个π电子填入4个最低能级。一个电子由最高填充能级激发到最低空能级所产生的吸收带是在最长波长处（最低能量）。对有N个π电子的一般情况，这个跃迁是从$N/2$能级到$(N/2)+1$能级，其能量差是

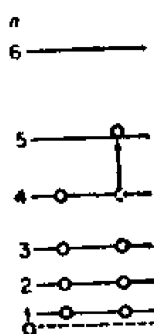


图20.5 聚甲炔染料的箱中电子模型的能级

$$\Delta E=\frac{h^2}{8ma^2}\left[\left(\frac{N}{2}+1\right)^2-\left(\frac{N}{2}\right)^2\right]$$

$$=\frac{h^2}{8ma^2}(N+1) \tag{20.40}$$

由于$\frac{hc}{\lambda}=\Delta E$，所以吸收光的波长是

$$\lambda=\frac{8\,mc}{h}\,\frac{a^2}{N+1} \tag{20.41}$$

从沿着链的方向的平均键长$l=139$pm，我们可以估计“分子箱”的长度a。如果我们假设流动电子能运动到N个原子外面到离N个原子两端各加一个键长的范围内，这样$a=8\,l=1112$ pm，并且

$$\lambda=\frac{8(9.11\times10^{-31}\text{kg})(3.00\times10^{8}\text{m·s}^{-1})}{6.63\times10^{-34}\text{Js}}\,\frac{(1112\times10^{-12}\text{m})^2}{9}=453\text{ nm}^*$$

这个染料的实验值是$\lambda=445$ nm。我们看到，这种分子中的电子确实表现得像箱中的波。得到理论和实验上的如此精确一致，我们似乎有些弄虚作假，因为超出N个共轭原子的箱子长度可以用各种方法估计。［假如电子不能运动到N个原子以外，那末计算出的波长λ是多少？］

20.17 三维势箱

我们能容易地将一维的结果推广到三维箱子的情况，这箱子是以a,b,c为边的平行六面体。在箱中各处的位能U等于零，并且Schrödinger方程是

$$\nabla^2\Psi=\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}=-\frac{8\pi^2m}{h^2}E\Psi \tag{20.42}$$

变量x,y,z是可被分离的，只要代入

$$\Psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z) \tag{20.43}$$

则给出

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2X}{\partial x^2}+\frac{1}{Y}\frac{\partial^2Y}{\partial y^2}+\frac{1}{Z}\frac{\partial^2Z}{\partial z^2}=-\frac{8\pi^2mE}{h^2} \tag{20.44}$$

* 原文为447nm。计算有错，应为453nm。——译者注

由于对独立变量 x,y,z 的所有值，这个方程必须成立，所以，我们能断定左边每一项都必须等于某个常数。这样就能写出

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}=-\kappa_x^2 \qquad \frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}=-\kappa_y^2 \qquad \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}=-\kappa_z^2 \tag{20.45}$$

且 $\kappa_x^2+\kappa_y^2+\kappa_z^2=8\pi^2 m\ E/h^2=\kappa^2$。

方程(20.45)和前面一维情况解的方程(20.17)相似。

代入式(20.30)，波函数变成

$$\Psi_{n_1n_2n_3}(x,y,z)=(8/abc)^{1/2}\sin\frac{n_1\pi x}{a}\sin\frac{n_2\pi y}{b}\sin\frac{n_3\pi z}{c} \tag{20.46}$$

由一组三个量子数 n_1,n_2,n_3 的集合所规定。允许的能级是

$$E_{n_1,n_2,n_3}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{a^2}+\frac{n_2^2}{b^2}+\frac{n_3^2}{c^2}\right) \tag{20.47}$$

这个三维问题的本征值 E 依赖于三个独立的整数量子数 n_1,n_2,n_3。假如箱子是以 a 为边的立方体，式(20.47)变成

$$E_{n_1,n_2,n_3}=\frac{h^2}{8ma^2}(n_1^2+n_2^2+n_3^2) \tag{20.48}$$

这里出现了一个新的重要特性，就是不同的几个波函数对应有相同的能量值。例如，三个本征函数，Ψ_{121}，Ψ_{211} 和 Ψ_{112} 对应于不同的空间分布，但是它们有相同的能量，$E=6h^2/8ma^2$。我们称这个能级具有三重简并。在该体系的能级的任何统计处理中，这个能级的统计权重是 $g_k=3$。

20.18 隧道效应

取一个棒球，把它放在一个坚固的箱子里，并把盖子钉紧。任何彻底的牛顿力学信奉者将向我们保证，在人们把它取出来之前，它总是呆在箱子里。而不存在这样的几率：星期一在箱内找到这个球而星期二它滚到了箱外。可是，如果我们把注意力从箱中的棒球转移到箱中的电子，量子力学正确地预言了这种想象不到的行为。

图 20.6 中，考虑一个在一维箱中运动，并具有动能 E_k 的粒子。这个粒子被势阱所禁

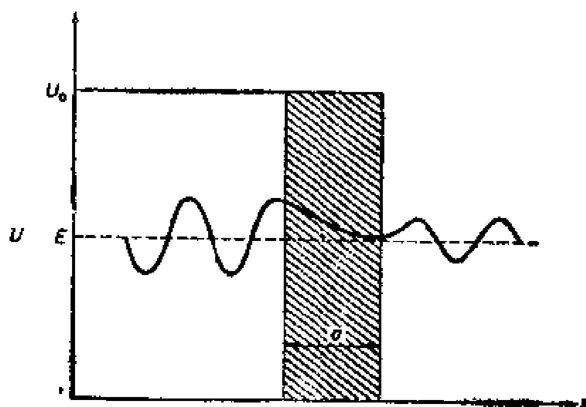


图 20.6　隧道效应在具有有限厚度、有限势能的壁的箱子内电子的模型

闭；因为势垒高于它所具有的动能，所以逃脱的经典几率为零。量子力学讲了一个不同的故事。对具有常数势能U的区域，波动方程(20.13)是

$$\left(\frac{d^2\Psi}{dx^2}\right)+\left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)(E-U)\Psi=0$$

这个方程有通解

$$\Psi=A\exp\left[\left(\frac{2\pi ix}{h}\right)\sqrt{2m(E-U)}\right]$$

［请用代入法证明］

在箱内区域，$E>U$，其解只不过是熟悉的(20.19)式中的正弦波或余弦波，这里被写成复数指数形式：$e^{i\theta}=\cos\theta+i\sin\theta$。然而，在势垒内部的区域，$U_0>E$，因此通解中根号里表达式的符号是负的。于是，能将因子$\sqrt{-1}$提出，得到

$$\Psi=A\exp\left[-\left(\frac{2\pi x}{h}\right)\sqrt{2m(U_0-E)}\right] \quad (20.49)$$

这个指数函数描写了波函数在势垒内部的行为。按照波动力学，在能量为负值的区域内电子出现的几率很明显不为零，而是某一个正值，这个值是随着电子在势垒里穿透的距离而以指数形式衰减的。图20.6表示了波函数的这种行为。只要势垒既不是无限高又不是无限宽，那末总是存在电子（或一般情况下的粒子）泄漏的几率。我们称这种泄漏现象为隧道效应。

许多重要现象包含隧道效应。一个日常生活中的例子是，当把两个金属导体接触构成一个电路时，即使电线被薄的氧化物绝缘层覆盖，但电流还是能自由地流过接触点。电子容易地穿过这样的势垒，它们不需要有足够的能量去越过势垒。许多电极过程同样包含电子穿过电极表面势垒的现象。通常，质量大的粒子不能穿过势垒，但是在某种情况下，质子能这样做，这就导致了H^+与D^+的反应相比较的反常的同位素效应*。

习　题

1. 在长度为100pm的一维箱子中，电子从基态跃迁到第一激发态吸收的辐射波长是多少？在同样的情况下α粒子吸收的波长是多少？
2. 照射到1m²地球表面的太阳光子数很少超过每小时一摩尔。如果吸收光的波长$\lambda=400$ nm，试问太阳能发电机每小时每平方米获得的最大能量是多少？如果转化效率是20%，试问对一个1000MW的电站需要多大的采光面积？
3. 光电池阴极钾表面的功函数是2.26eV，当波长为350nm的光照到电池时，发射的光子最大速度是多少？
4. 计算下列各种情况下的De Broglie波长：
   (a) 在电子显微镜中，被加速到1000kV的电子。
   (b) 在300K时从核反应堆发射的热中子（取平均能量$=\frac{1}{2}kT$）。

---

* R. P. Bell在《化学中的隧道效应》(The Tunnel Effect in Chemistry, London: Chapman and Hall, 1980)一书中讨论了该理论和许多极其吸引人的例子。

(c) 同(b)，但在 10K。

(d) 以速度为 $1.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的氩原子。

(e) 以速度为 $10^{-10}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的质量为 1g 的蜗牛。

5. 根据 Heisenberg 原理[式(20.20)]，估计一个被限制在长度为 10.0nm 的一维箱中的电子动能的偏差，并把此值和计算得出的最低状态的能量加以比较。

6. Heisenberg 测不准原理的另一种形式是 $\delta E \delta t \simeq h/2\pi$。当一个电子从较高能级向较低能级跃迁时，发射一个能量子 $h\nu$。如果激发态的寿命是 10^{-9}s，试问发射的量子的频率 ν 的偏差是多少？这个偏差造成观察到的光谱线变宽。试问在这种情况下线的宽度是多少（单位 cm^{-1}）？将它与光谱可见区谱线的波数比较结果如何（在那里经常出现这种电子跃迁）？

7. 波长为 100nm；100μm；100mm 的光子的(a)动量和(b)质量各是多少？

8. 对 20.9 节讨论的一维箱中粒子，证明它在 $\frac{a}{4} \leqslant x \leqslant \frac{a}{2}$ 的区域内出现的几率是

$$\frac{1}{4}\left[1+\frac{2\sin(n\pi/2)}{n\pi}\right]$$

9. 下列函数中哪一些是算符 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ 和（或）$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ 的本征函数？(a)$\cos kx$；(b)e^{-bx}；(c)e^{ikx}；(d)e^{-kx^2}。

10. 试问一个处于二维箱中的粒子第四个能级的简并度是多少？

11. 计算第 8 题中的粒子在箱的中间 1/3 范围内出现的几率 $\mathscr{P}$，并讨论当 n 增加时几率 $\mathscr{P}$ 的行为。

12. 已经适应黑暗的人眼感觉 510nm 的光的其绝对阈值在眼角膜表面处测得为 3.5×10^{-17}J。它对应于多少光子？

13. 一个典型的小的原子核直径是 10^{-15}m。假设一个电子处于宽度为 10^{-15}m 的一维无限势阱中，试问最低能级是什么？从这个结果出发，对电子存在于这于核内的问题，你能得出什么结论？对从核中发射出 β 射线问题，你又能得出什么结论？

14. 对于一个质量为 m，围绕以 R 为半径的圆周运行的粒子，动量是 $\frac{L^2}{2I}$，这里 L 是角动量的大小，$I=mR^2$ 是动量矩。对应于 L^2 的算符是 $\left(\frac{h^2}{4\pi^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$，因此 Schrödinger 方程 $\widehat{H}\Psi=E\Psi$ 变成 $-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 mR^2}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}=E\Psi$。解此方程，并确定允许的能级。[边界条件是 $\Psi(\phi)=\Psi(\phi+2\pi)$。]

15. 证明对一维箱中的粒子，以式(20.30)表示的 Ψ 不是动量 p_x 的本征函数。

16. 考虑一个处于深为 10eV 的势阱中的电子，其势垒宽度为从 $x=0$ 到 $x=a$ 的范围。假如电子的动能是 9.5eV，$a=1.0$nm，计算在 $x=0$ 处的 Ψ^2 与 $x=a$ 处的 Ψ^2 之间的比率。如果宽度 $a=10$nm，结果怎样？

17. 对一维箱中粒子，能量算符是否可和动量算符交换？

18. 考虑一个在边长为 a 的立方箱中的氩原子。假如动能是 $\frac{1}{2}mv^2=\left(\frac{3}{2}\right)kT$ 试求对应于这个能量的波函数中的 n 值。

19. 一个具有动能 1000MeV 的质子与一个静态质子以这样的方式发生弹性碰撞，即碰撞后两个质子以与原来运动方向有相同夹角的方向运动。计算该角度。

20. 写出一维简谐振子的 Schrödinger 方程(3.6 节)。

21. 处于最低能量状态的简谐振子的波函数是 $\Psi_0=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{1/4}\mathrm{e}^{-\alpha^2x^2/2}$，此处 $\alpha=(4\pi^2k\mu/h^2)^{1/4}$。试证明它是习题 20 的波动方程的解，计算振子处在它的最低能级时的能量。

22. 绘出习题 21 的波函数的草图。试问波函数 Ψ 在 x 取什么值时有最大值？计算在最大值处 Ψ^2 的相对值，振动运动经典转折点处的 Ψ^2 的相对值，以及在经典转折点以外 10% 距离处 Ψ^2 的相对值。

第21章　原子结构与光谱

第20章介绍了波动力学的基本思想，并把它们应用到在空间自由运动的粒子及被束缚在具有常数位能的箱子中的粒子。现在，我们着手更困难的问题，在这些问题中的粒子通常是电子，它们是原子和分子的组成部分。

对于获得关于原子和分子的结构和能级的数据来说，光谱是最重要的实验技术。在本章中，我们将看到量子力学如何解释原子中电子的能级，从而阐明原子光谱问题。同一理论还可解释元素周期表。

首先正确应用量子理论来解释光谱不是在原子光谱领域，而是关于分子的吸收光谱。这个进展是丹麦化学家 Niels Bjerrum 在1912年取得的。他证明了，分子对红外辐射的吸收现象可用转动和振动能量的吸收是以确定的量子形式进行的来加以解释。

21.1 原子光谱

在1885年，J. J. Balmer 发现了在可见光谱区中氢原子谱线之间波长的经验关系。给出波数与 n_1 的关系为 $1/\lambda=\tilde{\nu}=\mathscr{R}_H(1/2^2-1/n_1^2)$，$n_1=3,4,5,\cdots$ 在 $\lambda=656.28\text{nm}$ 处，明亮红色的 H_α 线对应于 $n_1=3$；在486.13nm处蓝色的 H_β 线对应于 $n_1=4$，等等。常数 $\mathscr{R}_H$ 称为 Rydberg 常数，其值为 109677.581cm^{-1}。它是已知的最精确的物理常数中的一个。

后来还观察到氢原子的其他谱线系，它们服从更普遍的公式

$$\tilde{\nu}=\mathscr{R}_H\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right) \tag{21.1}$$

Lyman 在远紫外区发现了 $n_2=1$ 的谱线系，而其他的谱线系在红外区被发现。在其他元素的原子光谱中观察到了许多相似的谱线系。1908年，W. Ritz 证明了观察到的频率总是等于某一对被称为*光谱项*的频率之差。

1913年，年青的丹麦人 N.Bohr 的工作极大地推进了对原子光谱的解释，当时他在曼彻斯特，是 Rutherford 的研究生之一。Bohr 汇集了物理学中两个主要流派的思想，这一流派是以 Planck 和 Einstein 为代表的德国理论物理学派，以及以 Thomson 和 Rutherford 为代表的英国实验物理学派。1911年 Rutherford 提出的核型原子的模型包含一个带正电荷的核和在轨道中运行的电子，这是一种类似行星围绕太阳运动的轨道。按照经典电磁学理论，Rutherford 的原子模型将是不稳定的。围绕原子核运行的电子是加速的带电粒子，因此它们将连续发出辐射线，失去能量，进行螺旋式下降一直到它们落到正电荷中心。但是，没有发现电子像我们预期的那样掉入原子核，而化学和物理学的事实都无疑地倾向于 Rutherford 的模型。对 Bohr 来说，仅仅只有一个结论：不能把理论物理学的旧原理应用到原子上去。

这样，Bohr 独特地提出了新的原理：

1. 原子中电子的两个不同的能级状态确定每一条光谱线，那些状态被称为允许的定态，并且它们对应于 Ritz 的光谱项；
2. Planck-Einstein 公式 $\Delta E=h\nu$ 适用于辐射线的发射和吸收。这样，如果电子在能量分别为 E_1 和 E_2 的两个状态之间跃迁，则光谱线的频率 ν 可表示为

$$h\nu=E_1-E_2 \tag{21.2}$$

21.2 Bohr 轨道和电离能

为了指出电子绕核运动的哪些轨道是允许的，Bohr 假设电子的角动量值 L 是量子化的，值 $L=n(h/2\pi)$，其中 n 是整数. 对于一个质量为 m，以速度 v 在半径为 r 的圆周上运动的粒子来说，$L=mvr$，因此 Bohr 的条件变成

$$m_evr=\frac{nh}{2\pi} \tag{21.3}$$

这里 m_e 是电子的质量. 整数 n 称为主量子数

电子是由于原子核对它的静电吸引力而被约束在它的轨道里。如果核电荷为 Ze，从库仑定律得到这个力是 $Ze^2/4\pi\epsilon_0r^2$。对一个稳定态，这就是向心力 mv^2/r，因此

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r^2}=\frac{m_ev^2}{r} \tag{21.4}$$

然后，从式(21.3)得

$$r=\frac{\epsilon_0n^2h^2}{\pi m_ee^2Z} \tag{21.5}$$

就氢原子来说，$Z=1$，最小的轨道是 $n=1$ 的那个轨道，其半径为

$$a_0=\frac{\epsilon_0h^2}{\pi m_ee^2}=5.292\times10^{-11}\text{m}=52.92\text{pm} \tag{21.6}$$

Bohr 计算了在每个允许的轨道中的电子能量，然后由式（21.2）计算了光谱线的频率. 图 21.1 画出了他所得到的能级，并用垂线表示出那些引起吸收或发射辐射线的跃迁. Balman 线系由 $n=2$ 的轨道与外层轨道之间跃迁而产生，在 Lyman 线系中，低的谱项对应于 $n=1$ 的轨道；另外一些谱线系可类似地得到解释。

我们可按下面方法计算能级。任何状态的总能量总是动能和位能之和，$E=E_K+E_P=m_ev^2/2-Ze^2/4\pi\epsilon_0r$。由式(21.4)和(21.5)得

$$E=\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0r}-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r}=\frac{-Ze^2}{8\pi\epsilon_0r}=\frac{-m_ee^4}{8\epsilon_0^2h^2}\frac{Z^2}{n^2}$$

注意，位能是动能数值的两倍，并且符号相反。这个结果称为维里 (virial) 定理，此定理适用于处在平衡时的任何具有中心力的体系。中心力就是指力仅仅依赖于到中心的距离。电子轨道越靠近原子核，电子的动能越是高。

由于电子在具有量子数 n_1 和 n_2 的能级之间跃迁的光谱线的频率是

$$\nu=\left(\frac{1}{h}\right)(E_{n_1}-E_{n_2})=\frac{m_ee^4Z^2}{8\epsilon_0^2h^3}\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right) \tag{21.7}$$

这个理论表达式与 Rydberg 发现的实验定律有严格相同的形式，所以能得到 Rydberg 常

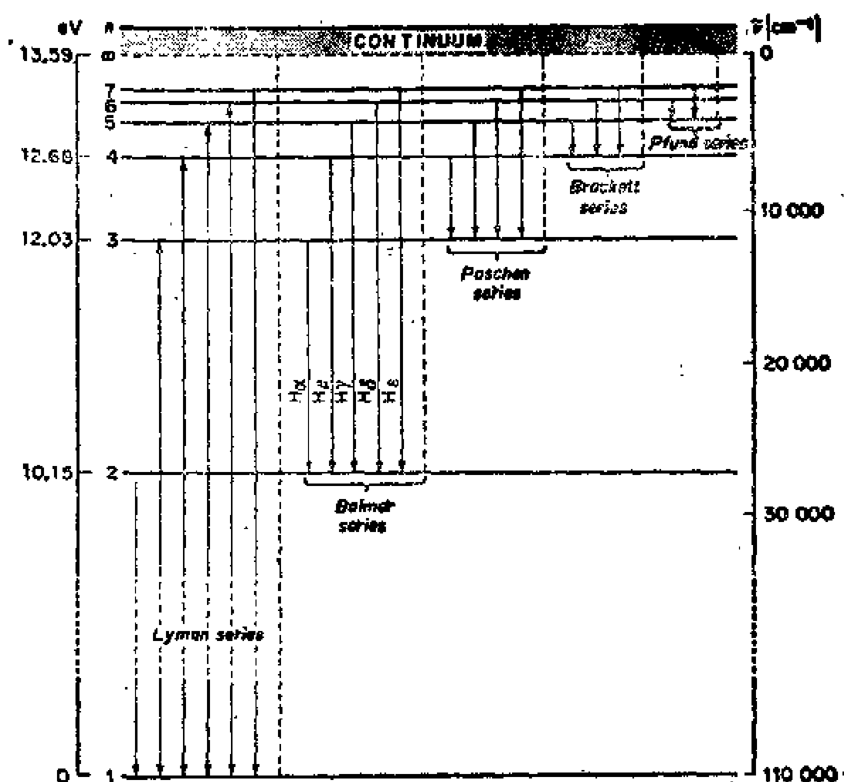


图 21.1　氢原子能级图以及发生在不同光谱系中的跃迁

[为什么只有 Lyman 线系的箭头是双向的？]

数的理论值是

$$\mathscr{R}_{\mathrm{H}}=m_e e^4/8\epsilon_0^2 ch^3=109737\mathrm{cm}^{-1} \tag{21.8}$$

与实验值 $109677.576\pm0.016\mathrm{cm}^{-1}$ 如此一致是 Bohr 理论的胜利。

实际上，一个小的校正可使实验和理论的一致精确到常数和其测量值的实验误差范围内．式(21.8)中，应用的是电子质量 m_e.然而，事实上电子不是围绕核转，而是围绕质子和电子体系的质量中心转．像 3.5 节表明的那样，我们应该应用两个粒子的折合质量 μ，这里 $\mu=m_e m_p/m_e+m_p$．因为 m_e 是 9.1095×10^{-31}kg 和质子质量 m_p 是 1.6727×10^{-27}kg，所以对氢原子计算得出的 Rydberg 常数变成

$$\mathscr{R}_{\mathrm{H}}=\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 ch^3[1+(m_e/m_p)]}=109677\mathrm{cm}^{-1}$$

对于另一些类氢原子和离子（^{2}H, ^{4}He$^+$, ^{6}Li^{2+}, 等等），Rydberg 常数将随着核质量的变化而略有变化，这是由于此时 μ 值与氢原子的 μ 值略有偏离而引起的．对核质量无限大的情况 ($\mu=m_e$)，它的值是 $109737\mathrm{cm}^{-1}$。

例 21.1　计算氘原子的 Balman 线系中第一条谱线的波长，并把它与氢原子的情况进行比较。

对于 D 原子，Rydberg 常数是

$$\mathscr{R}_{\mathrm{D}}=(\mu_{\mathrm{D}}/\mu_{\mathrm{H}})\mathscr{R}_{\mathrm{H}}=\left[\left(1+\frac{m_e}{m_{\mathrm{H}}}\right)\Big/\left(1+\frac{m_e}{m_{\mathrm{D}}}\right)\right]\mathscr{R}_H$$

$$\mathscr{R}_D=\left[\left(1+\frac{9.1096\times10^{-31}\text{kg}}{1.6726\times10^{-27}\text{kg}}\right)\Big/\left(1+\frac{9.1096\times10^{-31}\text{kg}}{3.3436\times10^{-27}\text{kg}}\right)\right]\mathscr{R}_H$$

$$=[(1+0.000545)/(1+0.000272)]\mathscr{R}_H=1.000273\mathscr{R}_H=109708\text{cm}^{-1}$$

Balman 线系的 H_α 线出现在 656.279nm 处，因此 D_α 线将出现在 656.100nm 处。氘是在 1931 年被 Harold Urey 发现的，他从氢光谱的 H_α 线旁发现了这条微弱的谱线，这些氢是从水电解的残余物中制得的。

图 21.1 中，随着在最低状态（基态）以上高度的增加能级变得越来越靠近。它们最后收敛到一个极限，从基态到这个极限的高度是从核的力场中完全移去一个电子所需要的能量。在观察到的光谱中，谱线变得越来越密集，最后汇合成连续的，也就是一个没有任何谱线结构的辐射线连续吸收或发射的区域。此连续区出现的理由是，当电子一旦脱离了原子核而完全自由，它就不再被限制在分立的量子化的能量状态，而可以连续地取和它在自由空间的速度相对应的通常的平动能 $\frac{1}{2}m_ev^2$。

线系极限与基能级之间的能量差是电离能。通常称为电离势。由式（20.7），当 $n_2=1$ 和 $n_1=\infty$ 时可得氢原子的电离能为

$$I_1=\Delta E=m_ee^4/8\epsilon_0^2h^2=\mathscr{R}_Hch=2.181\times10^{-18}\text{J}$$

例 21.2 由正电子和负电子形成的"原子"称为正电子素。计算它的电离能。

$I=\mu e^4/8\epsilon_0^2h^2$。在这种情况下，

$$\mu=m_e/2=(9.11\times10^{-31}\text{kg})/2=4.555\times10^{-31}\text{kg}$$

$$I=\frac{(4.555\times10^{-31}\text{kg})(1.602\times10^{-19}\text{C})^4}{8(8.854\times10^{-12}\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1})^2(6.63\times10^{-34}\text{Js})^2}$$

$$=1.09\times10^{-18}\text{J}=6.80\text{eV}$$

注意，正电子素相对于分开成电子和正电子的体系是稳定的，但是，如果两个粒子相撞，它们能相互湮灭，正电子是反物质的一个例子。

21.3 氢原子 Schrödinger 方程

从 1913 年到 1926 年，Bohr 理论被大力地发展，但总是不能和最初处理氢原子时的成功相比，甚至对 He 原子光谱都不能解释。于是，De Broglie, Heisenberg 和 Schrödinger 的工作开辟了一条以量子力学为基础的通向理解原子结构和光谱的道路。

氢原子的理论涉及的是一个带单位负电荷 $-e$，质量为 μ 的粒子在单位正电荷 $+e$ 的电场中的运动。这种情况与三维箱中的粒子有些相似。现在，"箱子"是球对称的，在中心有一个无限深的势阱，并且根据库仑定律，势能 U 是随着离中心的距离 r 而升高，即

$$U=-e^2/4\pi\epsilon_0r \qquad (21.9)$$

在 $r=0$ 处，$U=-\infty$，而在 $r=\infty$ 处，$U=$

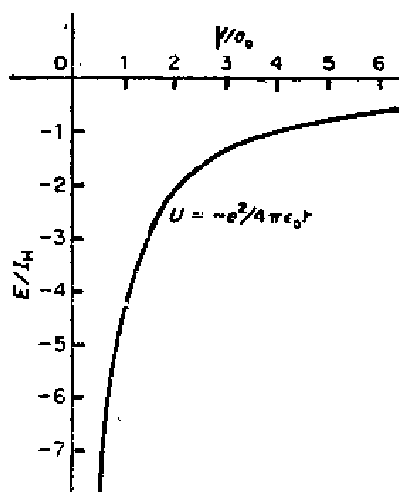


图 21.2 按照库仑定律，和正质子作用的负电子的势能

0。图 21.2 中画出了这个位能函数。

遵循 20.13 节的规则写出 Hamilton 算符，我们就可得到 Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi=E\Psi$。经典 Hamilton 量 $H=E_K+U$。在直角坐标中，动能是 $E_K=(P_x^2+P_y^2+P_z^2)/2\mu$，这里 P 是动量的分量。例如，对 P_x，其算符是 $\hat{P}_x=(h/2\pi i)\partial/\partial x$，因此，$\hat{P}_x^2=(-h^2/4\pi^2)\partial^2/\partial x^2$，这样，动能算符 $\hat{E}_K=(-h^2/8\pi^2\mu)(\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2)$。微分算符 $\nabla^2\equiv(\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2)$ 称为拉普拉斯 (Laplacian) 算符。它出现在数学物理的许多重要问题中。现在，氢原子的 Schrödinger 方程变成

$$\nabla^2\Psi+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi=0 \tag{21.10}$$

库仑势能(21.10)的球对称性表明，在球极坐标中最容易解这个方程，图 21.3 表示了球极坐标。坐标 r 是从原点出发的径向距离，θ 是余纬度，而 ϕ 是经度。由于电子在三维空间中运动，因此在任何时候三个坐标足以描述它的位置。

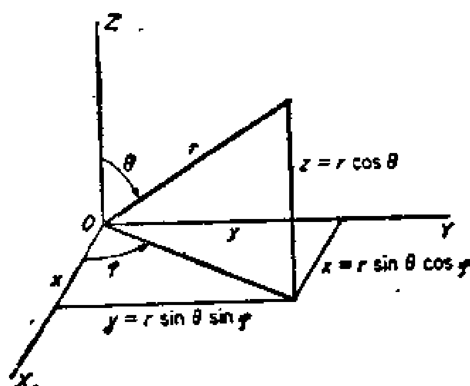


图 21.3　球极坐标

因为位能只是 r 的函数，所以可以分离波动方程中的变量 r,θ,ϕ。于是

$$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{21.11}$$

波函数是三个函数的乘积，它们中的第一个仅依赖于 r，第二个仅依赖于 θ，而第三个则依赖于 ϕ。

由函数 $R(r)$，$\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 给定的波的图案不是像箱中粒子那样的正弦函数。不过，描写氢原子中电子的波仍服从 20.7 节中指出的条件。此外，施加于波函数 $\Psi(r,\theta,\phi)$ 上的边值条件导出了三个整数，就是三维波动的量子数 n,l 和 m_l。对于氢原子中的电子，任何允许的函数都用这三个量子数来表征，如 $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$。

21.4　径向方程给出能级

由于位能 $U(r)$ 与 θ 和 ϕ 无关，因此氢原子的能量 E 仅仅依赖于函数 $R(r)$，而与角向分布 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 没有丝毫关系，当利用解 $R(r)$ 去计算能量 E 时，量子力学的结果同从 Bohr 理论得到的一样（由于在计算氢原子能量时 Bohr 恰好是正确的，因此结果相同）。这样，允许的能级是

$$E_n=\frac{-\mu e^4}{8\epsilon_0^2h^2}\frac{1}{n^2} \tag{21.12}$$

鉴于波函数或本征函数 Ψ_n 给出关系

$$\hat{H}\Psi_n(r,\theta,\phi)=E_n\Psi_n(r,\theta,\phi)$$

就称这些 E_n 的值为 Schrödinger 方程的本征值。称量子数 n 为主量子数，其可取值为 1,2,⋯

只要定义体系状态的波函数 Ψ_n 是固定的，那末氢原子中电子的能量将保持为常数。能量 E_n 是运动常数中的一个，是表示电子在与距离平方成反比的吸引力作用下运动的常

数，就像经典问题中两个物体在相互的万有引力作用下的运动一样。

21.5 角向方程给出角动量

经典力学里，在中心力场中粒子的运动除了能量以外还具有另外两个常数，即总角动量和角动量在某指定轴方向上的分量（为方便起见，选定为 z 轴）。在氢原子的量子力学中，量子数 l 和 m_l 分别规定了总角动量和角动量在 z 方向分量的量子化。

图 21.4 表明了经典力学中角动量的定义。对于处在距固定点 O 的距离为半径矢量 **r** 的位置，以线速度 **v**（或动量 **p**）运动的粒子，从 O 点出发的角动量 **L** 定义为

$$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=\mathbf{r}\times m\mathbf{v} \qquad (21.13)^*$$

在直角坐标中，L 的分量是

$$\left.\begin{aligned}L_x&=yp_z-zp_y,\\ L_y&=zp_x-xp_z,\\ L_z&=xp_y-yp_x\end{aligned}\right\} \qquad (21.14)$$

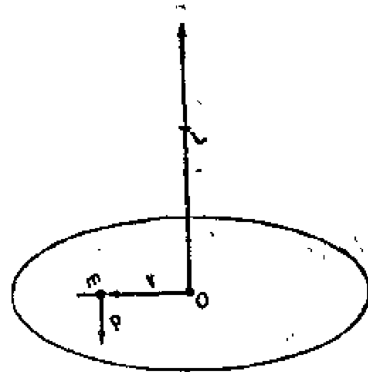


图 21.4 质量为 m 的粒子对点 O 的角动量 L 被定义为 $L=r\times p=r\times mv$，这里 p 是粒子的线动量，r 是从 O 到粒子的径向矢量。矢量 L 垂直于 r 和 p所在的平面

应用 349 页的量子力学规则，把式 (21.14) 中角动量分量变换成算符为†：

$$\left.\begin{aligned}\hat{L}_x&=-(ih/2\pi)(y\partial/\partial z-z\partial/\partial y)\\ \hat{L}_y&=-(ih/2\pi)(z\partial/\partial x-x\partial/\partial z)\\ \hat{L}_z&=-(ih/2\pi)(x\partial/\partial y-y\partial/\partial x)\end{aligned}\right\} (21.15)$$

总角动量平方的算符是

$$\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2 \qquad (21.16)$$

类氢的波函数是算符 $\hat{L}_z$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征函数。所以，每个本征函数都对应有确定的总角动量和角动量在 z 方向分量的可测量值††

$$\hat{L}^2\Theta(\theta)\Phi(\phi)=(h^2/4\pi^2)l(l+1)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (21.17)$$

$$\hat{L}_z^2\Phi(\phi)=(h^2/4\pi^2)m_l^2\Phi(\phi) \qquad (21.18)$$

[借助于式 (21.15a) 证明上面结果。注意 $\hat{L}_z^2=\hat{L}_z\hat{L}_z$，等等。] 这样，$l(l+1)h^2/4\pi^2$ 给出算符 $\hat{L}^2$ 的本征值，而 $m_l^2h^2/4\pi^2$ 给出 $\hat{L}_z^2$ 的本征值。此结果意味着，可以预言对氢原子的

---

* （两个矢量的矢量积 $A\times B$ 是大小为 $AB\sin\theta$ 的矢量，其方向垂直于 A 和 B 的平面并指向由 A 到 B 的逆时针转动方向。）

† 由于波函数通常以球极坐标形式给出，因此把式(21.15)的算符变换成下面体系是方便的，

$$\hat{L}_x=(ih/2\pi)\left(\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}+\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$\hat{L}_y=(ih/2\pi)\left(\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \qquad (21.15a)$$

$$\hat{L}_z=-\left(\frac{ih}{2\pi}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

†† 用 $l(l+1)$ 来确定总角动量是以测不准原理应用到共轭变量角和角动量为基础的。R. S. Berry, S. A. Rice 和 J. Ross 在《物理化学》一书中提供了极好的讨论。*Physical Chemistry*(New York:John Wiley & Sons Inc., 1980), pp. 100—125.

总角动量值的测量会精确地给出下面可能值之一。

$$L=\sqrt{l(l+1)}\,h/2\pi \tag{21.19}$$

并且可预言对角动量 z 方向分量的测量会精确地给出下面可能值之一

$$L_z=m_l h/2\pi \tag{21.20}$$

例 21.3 试问一个处于氢原子 $2p$ 轨道的电子的角动量是多少？把它与 CO 分子处于 $J=1$ 的转动能态时转动角动量比较，试问结果如何？

氢原子中电子的轨道角动量的大小是

$$L=\sqrt{l(l+1)}\,h/2\pi$$

对于 $2p$ 轨道，$l=1$，$L=\sqrt{2}\,(h/2\pi)=(\sqrt{2}/2\pi)(6.63\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})=1.49\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$

对双原子分子，根据 4.7 节有 $p_\theta=\sqrt{J(J+1)}\,(h/2\pi)$。这样对于 $J=1$ 的状态：$L=1.49\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$ 和氢原子 $2p$ 电子的值一样。这是量子力学的一个奇妙的结果——实际上，仅只有某些角动量数值是允许的。

21.6 量子数

像对波动力学中的三维问题预期的那样，氢原子的波函数 Ψ_{n,l,m_l} 是由三个量子数来表征的。一个单电子的波函数称为“轨道”。但这不是旧的理论中所谓的电子轨道。在新的理论中不存在原来意义上的轨道，而把关于单个电子位置的所有信息汇总在它的 Ψ 中，并把这种单电子的 Ψ 称为“轨道”。表 21.1 列出了一些量子数 n 和 l 为低数值时的类氢轨道。

表 21.1 正交的类氢波函数

	K 壳层
$n=1,\ l=0,\ m_l=0$	$\Psi(1s)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$
	L 壳层
$n=2,\ l=0,\ m_l=0$	$\Psi(2s)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
$n=2,\ l=1,\ m_l=0$	$\Psi(2P_z)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$
$n=2,\ l=1,\ m_l=\pm1$[a]	$\Psi(2P_x)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\cos\phi$
	$\Psi(2P_y)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\theta\sin\phi$

a 这里的函数是 $m_l=+1$ 和 $m_l=-1$ 的波函数的实的线性组合(见表 21.2)。

主量子数 n 代替了 Bohr 在氢原子理论中引出的 n。波函数中的节点总数等于 $n-1$。这些节点可以在径向函数 $R(r)$ 中，也可以在角向函数 $\Theta(\theta)$ 中，或在两者中都有。

量子数 l 称为角量子数或角动量量子数。它等于在 $\Theta(\theta)$ 中节点的数目，也就是通过原点的节面数目。由于在 Ψ 中节点数是 $n-1$，因此 l 的允许值是从 0 到 $n-1$。当 $l=0$ $\Theta(\theta)$ 函数中无节点，波函数对于中心原子核成球对称。按照式(21.19) l 的值指定了电子

的角动量 L. 因而，$l=0$ 的轨道具有零角动量. $l=0,1,2,3$ 的轨道分别标为 s,p,d 和 f 轨道.

量子数 m_l 称为*磁量子数*. 如果把氢原子放在磁场中，磁场建立了一个确定的具有物理真实性的空间方向，并且角动量矢量绕这个场的方向作进动，就像在地球的引力场中作进动的陀螺一样. Schrödinger 方程的解则不是在角动量矢量和场的方向之间的每一个方向都是允许的，被允许的仅仅是那些角动量沿场的方向的分量（为方便起见，选择为 z 轴方向）有某些量子化值的方向，这个量子化值由式（21.20）给出，如 $L_z=m_lh/2\pi$. 图 21.5 说明了在角量子数 $l=2$ 时的这种行为. 于是，磁量子数可以取值 $-2,-1,0,1,2$. 对每个确定总角动量的 l 值，存在 $2l+1$ 个 m_l 值，它们确定了角动量在场的方向上允许的分量. 因此进动运动的能量是量子化的. 允许的能级按 $\Delta E=m_lh\nu$ 排开，这里 ν 是角动量矢量在磁场中进动的频率. 这个 ν 称为 Larmor *频率*.

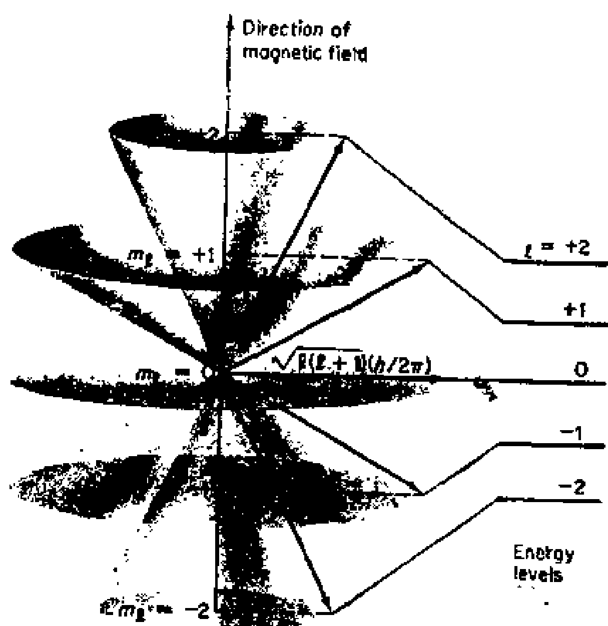


图 21.5　对于 $l=2$ 的情况，角动量在磁场方向分量的量子化. 大小为 $\sqrt{l(l+1)}\,h/2\pi$ 的角动量绕场方向进动

21.7 径向波函数

图 21.6(a)是某些 n 和 l 值的波函数径向部分曲线图. 径向函数的节点数等于 $n-l-1$. 电子波的振幅 Ψ 可以是正的或负的. 电子在 r 到 $r+dr$ 之间区域出现的几率正比于 $\Psi^*\Psi=|\Psi|^2$，即振幅的绝对值平方.

我们常常需要知道电子在离原子核给定距离 r 处的几率，而不管其方向. 这是电子处于两个半径分别是 r 和 $r+dr$ 的球壳之间的几率. 这个球壳的容积是 $4\pi r^2dr$，函数 $4\pi r^2\Psi^*\Psi$ 称为*径向分布函数* $g(r)$. 对于图 21.6(a)中用到的一些 n 和 l 值，图 21.6(b) 画出了它们所对应的径向分布函数.

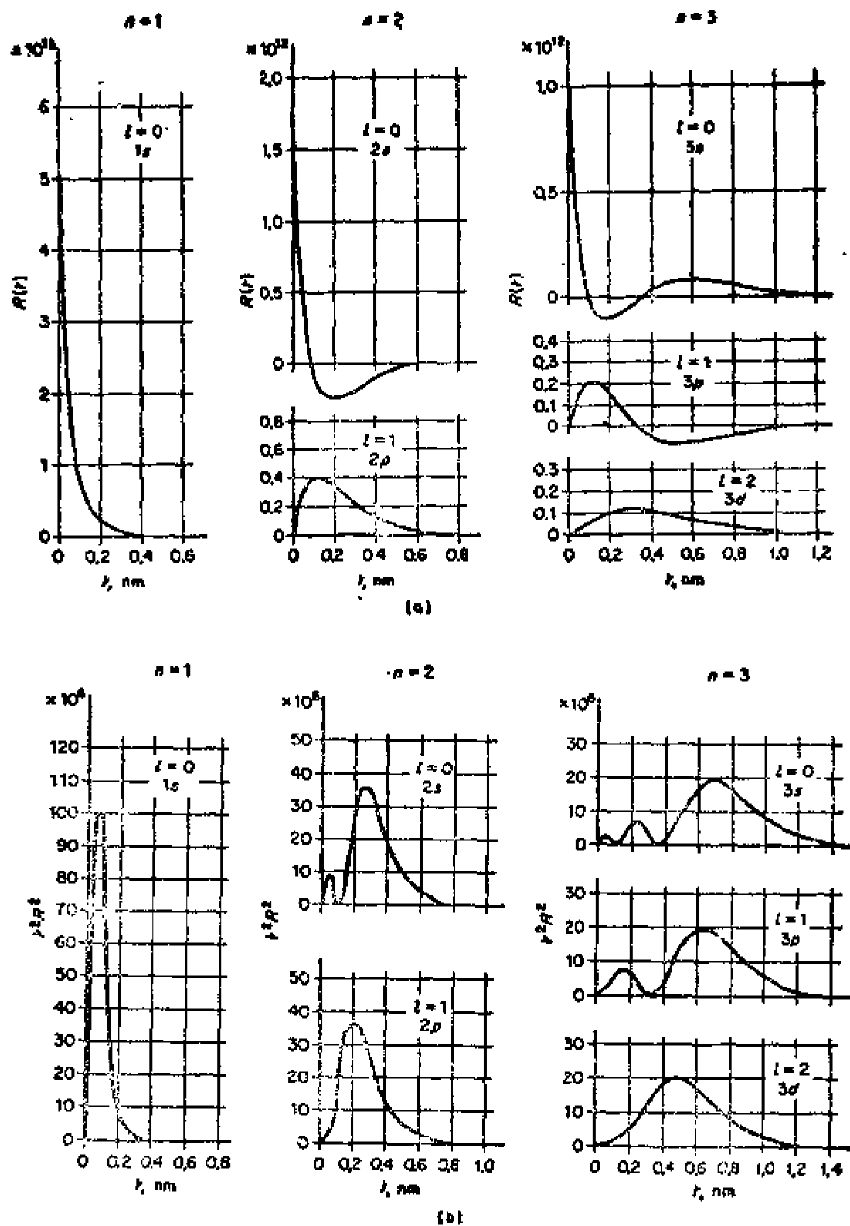


图 21.6 (a) 氢原子波函数的径向部分

(b) 径向分布函数 r^2R^2。电子处于离原子核 r 到 $r+dr$ 距离的几率（经过对角向变量求平均后）是 $4\pi r^2R^2dr$。[G. Herzberg, Atomic Spectra (New York; Dover Publishing Co., 1944)]

例 21.4 估计铀原子 1s 电子离原子核距离的最可几值。

我们假设波函数是类氢的 1s 轨道，它是对内层 1s 电子的粗略的近似，其 $\Psi_{1s}=(1/\sqrt{\pi})(Z/a_0)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$（参见习题 6）。径向分布函数 $g(r)=4\pi r^2\Psi^2(r)$，在最大几率处半径为 $\partial g/\partial r=0$。

$$0=4\pi r^2\left(\frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-2Zr/a_0}\left(\frac{-2Z}{a_0}\right)+\left(\frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-2Zr/a_0}8\pi r$$

$$0=\frac{-2Zr}{a_0}+2,\ r\text{（极大）}=a_0/Z$$

对 $Z=92$，r（极大）$=52.9\text{pm}/92=0.58\text{pm}$，这是一个异常小的距离，重原子中的内层电子大部分时间处在非常靠近原子核处，这样，它们必须有很大的动能。

作为量子力学模型的一个例子，考虑 $n=1, l=0$ 的情况，即氢原子中电子的 $1s$ 状态。这是最低状态或称基态。在旧的 Bohr 理论中，处于这个状态的电子是在半径为 $a_0=52.9\text{pm}$ 的圆形轨道中运行。量子力学结果指出，电子都有一定的几率出现在任何区域，从 10^{-15}m——即原子核的中心——到 $r=10^{20}\text{m}$ 甚至更远，直到银河系以外。然而，电子最可几的位置是对应于 $r=a_0$ 处，而电子远离原子核的机会是很小的。例如，问氢原子基态电子在离原子核 $10a_0$(529pm)距离处的几率相对于在 a_0 处出现的几率是多少？从表 21.1 知，$\Psi_{1s}=(\pi a_0^3)^{-1/2}e^{-r/a_0}$，因此，与在 a_0 处比较，在 $10a_0$ 处的几率($r^2\Psi^2$)的相对值是 $10^2(e^{-10}/e^{-1})^2=1.52\times10^{-6}$。这是一个小的，但决不是可忽略的数字。这个结果的另一种表达方法是，在任何时刻可以预期在 7×10^5 个氢原子中有一个氢原子的电子出现在离核 $10a_0$ 距离处。

在 $2s$ 状态，$n=2$，$l=0$，除径向分布函数在 $r=5.2a_0$ 处的主峰外，我们发现在离原子核非常小的距离 $r=0.8a_0$ 处有一个小的几率峰。在所有$(n-1)>l$ 的状态中，都能见到这种相似的效应。这样在重原子中，s 轨道的电子能穿透外层电子的分布，并且有时能接近原子核。

21.8 氢轨道与角度的关系

具有 $l=0$ 的 s 轨道总是球对称的。在这种情况下，Ψ 只是 r 的函数，而与 θ 和 ϕ 无关。具有 $l=1$ 的 p 轨道有明显的方向特征，因为它的 Ψ 函数依赖于 θ 和 ϕ。$l=2$ 的 d 轨道同样有方向特征，它们具有更复杂的角度依赖关系。

对于氢原子，在波函数的角向部分中，

$$\Phi_{m_l}(\phi)=(2\pi)^{-1/2}e^{im_l\phi} \tag{21.21}$$

式中 m_l 可取值为 $0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$。对于 $l=1$ 的轨道，m_l 可以是 $-1,0,+1$。对于 $l=2$ 的轨道，m_l 可以是 $-2,-1,0,+1,+2$。

为了显示这些轨道与角度的关系，用式（21.21）中的复函数的线性组合来构成新的实本征函数是有用的。（线性微分方程解的一般的叠加性质保证了解的这种线性组合本身仍是方程的解。）表 21.2 列出了 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 函数的那些线性组合，它们是通常讨论角度关系的基础。实线性组合轨道中的下标指示出轨道的方向性质。但是要注意，p_x 轨道不只表示一个 m_l 值，而是 $m_l=1$ 和 $m_l=-1$ 的轨道的线性组合。

为了观察角度函数如何与表示它们的符号 x,y 和 z 相对应，考虑 p_x 的例子。由表 21.1 和 21.2 可知，这个轨道的 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 是

$$p_x=(1/\sqrt{2})\sin\theta(1/\sqrt{2\pi})(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})$$

由于$(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})/2=\cos\varphi$，$x=r\sin\theta\cos\varphi$，所以

$$p_x=(1/\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\varphi=(1/\sqrt{\pi})(1/r)x$$

应用相似的变换，我们能够验证其他的 p 和 d 轨道的下标符号。

表 21.2　类氢原子轨道中的函数 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

复数形式	实线性组合
p 轨道	
$p_{+1}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\varphi}\sin\theta$	$p_x=\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1+p_{-1})$
$p_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cos\theta$	$p_z=p_0$
$p_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\varphi}\sin\theta$	$p_y=\frac{-i}{\sqrt{2}}(p_1-p_{-1})$
d 轨道	
$d_{+2}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{2i\varphi}\sin^2\theta$	$d_{x^2-y^2}=\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2}+d_{-2})$
$d_{+1}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\varphi}\sin\theta\cos\theta$	$d_{xz}=\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+1}+d_{-1})$
$d_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$d_{z^2}=d_0$
$d_{-1}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\varphi}\sin\theta\cos\theta$	$d_{yz}=-\frac{i}{\sqrt{2}}(d_{+1}-d_{-1})$
$d_{-2}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-2i\varphi}\sin^2\theta$	$d_{xy}=-\frac{i}{\sqrt{2}}(d_{+2}-d_{-2})$

显示轨道与角度关系的图示方法是画出球谐函数 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 的曲面，图 21.7 表示 $l=0(s)$，$l=1(p)$ 和 $l=2(d)$ 轨道的这种曲面．为了得到波函数的实际振幅，我们必须把图 21.6 所示的径向部分 $R(r)$ 乘图 21.7 所示的角度部分 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$．对于所有的 r 值角度关系是相同的．图 21.7 中的模型并不意味着是空间中确切定义的轨道，它们仅仅是描绘任何 r 值时轨道与角度的关系．

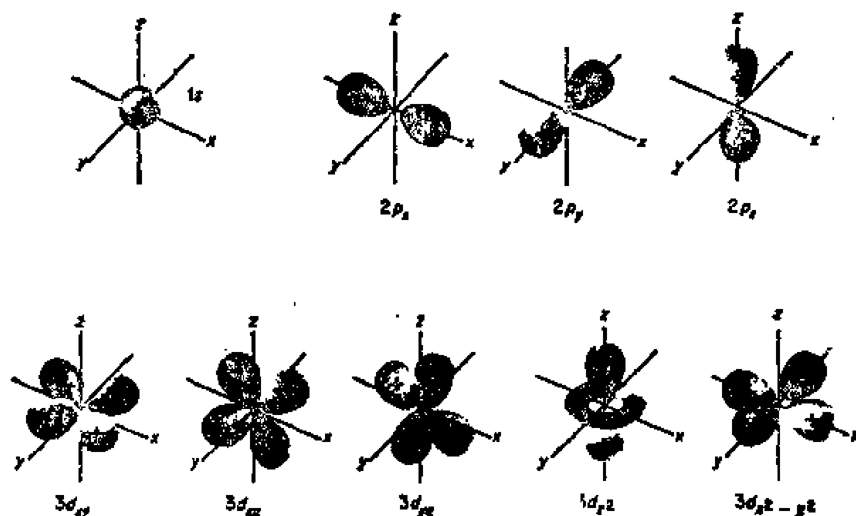


图 21.7　氢原子波函数与角度的关系．轮廓表示在任何 r 值时函数 $(\Theta(\theta)\Phi(\phi))^2$ 的形状

21.9 自旋电子

电子具有内禀角动量或称自旋，它们是用量子数$s=\frac{1}{2}$表征的．按照量子数l与轨道角动量的关系类推，由于$s=\frac{1}{2}$，自旋角动量数值为$S=\sqrt{s(s+1)}\,(h/2\pi)=(\sqrt{3}/2)(h/2\pi)$．$S$在场的方向上的分量是用量子数$m_s$表征的，这里$m_s=+\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$．图21.8汇总了这些关系．

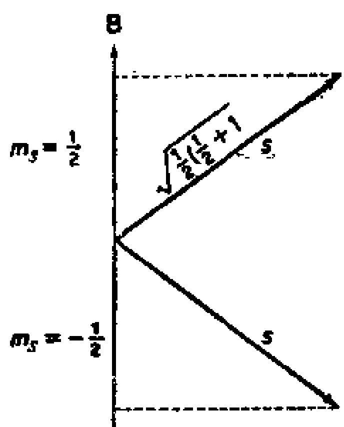


图21.8 在磁场中电子的自旋有两个指向，分别对应于$m_s=\pm\frac{1}{2}$．在碱金属原子中，价电子在它的轨道中运动提供一个磁场，这个磁场分裂自旋状态，从而导致光谱中的双重线

自旋电子的作用就像小磁体那样．Stern和Gerlach在1922年的实验给出了这个事实的极好证明．在碱金属原子（Li,Na,K,等）中，最外层的电子处于s轨道，内层电子是具有惰性气体排布的闭壳层．最外层单个电子具有与一个孤立电子相似的旋-磁性质。当一束碱金属原子通过不均匀磁场时，它被分裂成独立的两束．磁场把原子分成对应于最外层电子分别为$m_s=+\frac{1}{2}$和$m_s=-\frac{1}{2}$的两束．

电子自旋的概念首先出现在1923年，是作为基本粒子的一个新的特殊性质而出现的，并且需要把它附加到量子理论中去．1931年，当英国理论物理学家P. Dirac研究出电子波动力学的相对论形式时，他发现自旋性质是理论的自然结果，单独的自旋假设是不需要的*。

21.10 Pauli不相容原理

对于原子，只有在类氢原子情况下，即处于正电荷场中的一个单电子，才能得到其Schrödinger方程的精确解．对于更复杂的原子，一个经常使用且非常好的近似是，假设电子在球对称的有屏蔽的核场中运动．在这个*中心力场近似*中，仍然可用四个量子数n,l,m_l和m_s对原子中电子允许的定态进行分类．

一个重要规则支配着原子中电子的量子数．这就是在1924年W. Pauli首先发表的*不相容原理*．在用中心力场近似处理原子结构时，每一个电子分配到由它的四个量子数所指定的轨道里．Pauli原理指出，在给定的原子里没有两个电子可以有完全相同的四个量子数，n,l,m_l和m_s．

* R. E. Powell, Relativistic Quantum Chemistry, *J. Chem. Educ.*, 45, 558(1968).

在图 21.9 中，考虑 1 和 2 两个电子. 每个电子可以用一套坐标来表示，它们是三个空间坐标(x,y,z)（这里只表示出 x 和 y）和一个自旋坐标. 自旋坐标只能是如箭头所示两个值中的某一个. 如图所示，我们可以交换两个电子的空间坐标和（或）自旋坐标. 电子是不可区分的粒子. 因而，当我们进行这样的交换，体系的波函数必须保持不变（$\Psi\to\Psi$）或者简单地改变符号($\Psi\to-\Psi$)。对第一种情况，我们称 Ψ 对交换是对称的：对第二种情况，我们称波函数 Ψ 对交换是反对称的. 一个电子的总的波函数可以写成自旋部分 $\sigma\left[\alpha\left(+\frac{1}{2}\right)\text{或}\beta\left(-\frac{1}{2}\right)\right]$ 和坐标部分 ϕ 的乘积，这样 $\Psi=\phi(x,y,z)\sigma$. Pauli 原理一般的，与中心力场近似无关的叙述如下：一个电子体系的波函数对任何一对电子的空间和自旋坐标的交换必须是反对称的.（因而，如果 $\phi\to-\phi$，那么 $\sigma\to\sigma$；如果 $\phi\to\phi$，那么 $\sigma\to-\sigma$，所以总是 $\Psi\to-\Psi$.）



图 21.9 两个电子交换空间和自旋坐标：(a) 原始的排布；(b) 交换自旋坐标；(c) 交换空间坐标；(d) 自旋和空间坐标都交换

用量子数表述 Pauli 原理是一般表述的特殊情况. 考虑两个电子 1 和 2，分别处于中心力场模型中由 n_1,l_1,m_{l_1},m_{s_1} 和 n_2,l_2,m_{l_2},m_{s_2} 指定的状态. 一个反对称函数是

$$\Psi=\Psi_{n_1,l_1,ml_1,m_{s_1}}(1)\Psi_{n_2,l_2,ml_2,m_{s_2}}(2)-\Psi_{n_1,l_1,ml_1,m_{s_1}}(2)\Psi_{n_2,l_2,ml_2,m_{s_2}}(1) \qquad (21.22)$$

当(1)和(2)交换时，正像所要求的那样 $\Psi\to-\Psi$. 然而，假设这两个电子所有四个量子数全相同，那末 $\Psi=0$，即不可能存在这种状态.

例 21.5 以行列式形式写出式(21.22)中的反对称的 Ψ.

$$\Psi=\begin{vmatrix}\Psi_1(1) & \Psi_1(2)\\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2)\end{vmatrix} \qquad \text{这里 } \Psi_1=\Psi_{n1,l1,m_{l_1},m_{s_1}}\text{，等等.}$$

当写成行列式时，Ψ 总是反对称的，因为交换行列式的任何两列将改变行列式的符号.

21.11 氦光谱

解释氦原子光谱比解释氢原子光谱要困难得多. 经过大量的工作，已经对不同的谱线进行了分类，并把它们分配到各对能级之间的跃迁，这些能级是用谱项符号表示的. 图 21.10 表示所得到的谱项图.我们将着手解释谱项的意义.谱项分成两个不同的集合，光谱线仅仅产生于同一集合中谱项之间的跃迁. 由于两个谱项集合之间的这种分离是如此明确，以致早期的研究者认为他们处理的是两种不同的氦，他们称之为仲氦和正氦. 然而，在现代的标志法中，则称一个集合由单重态组成，另一个集合由三重态组成.

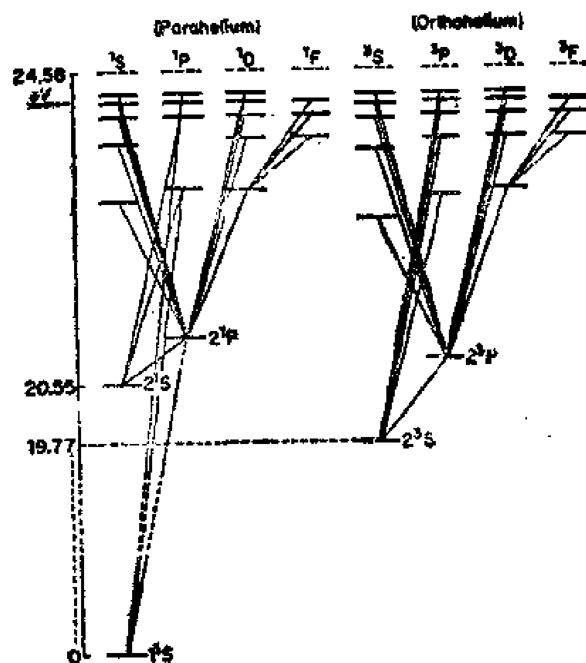


图 21.10 具有两个分立体系（单重态和三重态）的 He 原子能级图
[W. Finkeinburg, *Structure of Matter* (New York: Academic Press, Inc., 1964)]

取一级近似，用与氢原子 Schrödinger 方程解中出现的四个量子数 n、l、m_l、m_s 相同的集合，我们可以给氦原子中的每个电子指定一个波函数 Ψ、即一个原子轨道．当然，我们不能再使用氢原子的解，并且对于氦原子本身来说也没有这类精确的解可用．然而，我们能够想象把氦原子中的一个电子逐渐地移到无穷远处形成类氢离子 He^+，不过，在这样一个假想的过程中，我们没有发现剩下的电子的波函数有发生突变的阶段．由此，能推断出精确的类氢轨道和某些近似的氦轨道（单电子波函数）之间的一一对应关系．于是，人们即使不知道波函数的精确形式，仍可自由地谈及氦和更复杂的原子中的 $1s,2s,2p$ 等轨道．

氦原子基态的电子组态是 $1s^2$．两个电子有如下的量子数

$$n=1,\quad l=0,\quad m_l=0,\quad m_s=\frac{1}{2}$$

$$n=1,\quad l=0,\quad m_l=0,\quad m_s=-\frac{1}{2}$$

与 Pauli 原理相一致，两个电子不会有相同的四个量子数的集合．

基态的谱项符号是 ^1s．谱项符号的一般性标记是 ^{2s+1}L．从确定单电子角动量的 l_i 的矢量和可以得到确定所有电子的轨道总角动量的 L 数值．按照 $L=0,1,2,3$ 等，谱项称为 S,P,D,F 等．左上标给出谱项的多重性 $2S+1$，这里 S 是总自旋，它可由单个 m_s 值之和确定．多重性读作“单重态”，“双重态”，“三重态”等等．在氦的基态情况下，$L=0$ 和 $S=0$，因此状态是 ^1S．

He 的最低激发态是有一个电子处于主量子数 $n=2$ 的轨道的那些状态．它们可能有两个组态：$1s^12s^1$ 和 $1s^12p^1$．对 H 原子而言，能级仅仅依赖于 n 的值，而不依赖 l 的值．然而，对于多于一个电子的原子，单电子能级强烈地依赖于 l 的值．其原因是现在电子不仅受

到原子核的库仑作用而且还受到其他电子的库仑作用。我们可以认为核的正电荷部分地被其他电子所屏蔽。为此，一个允许电子穿透屏蔽电荷并有更多机会接近原子核的轨道将有更低的能量。从图 21.6 中，我们能看到给定 n 而具有较低 l 值的轨道允许更大的穿透，特别是 $l=0$ 的 s 轨道。因此，就 He 的状态来说，S 谱项总是低于具有相同主量子数的 P 谱项。

氦的单重态和三重态的存在是由于两个电子能够自旋反平行 ($S=1$) 或自旋平行 ($S=0$)。这样，除了对于基态，Pauli 原理排除了 $S=1$ 的状态外，每个谱项都分裂成一个单重态和一个三重态。从谱项图我们注意到三重态（对于给定的 n 和 L 值）总是低于单重态。例如，当 $n=2$，^{3}S 是 6422cm^{-1} 低于 ^{1}S。

具有相同电子组态和相同的 L 值而总自旋不同的谱项有如此大的分裂的原因是什么？我们强调说这个能量差别不是由于自旋磁矩之间的磁的相互作用引起的。这种磁的相互作用是存在的，但它与观察到的 $1s^12s^1$ 中的 ^{1}S 状态和 ^{3}S 状态的能量差比较小得可以忽略不计。谱项的分裂是由于包含 +2 单位电荷的 He 原子核和两个电子的体系中静电相互作用的差异而造成的。在 ^{3}S 状态，两个电子有相同的自旋，因为它们处于不同的轨道 $1s$ 和 $2s$，因而与 Pauli 原理没有抵触。尽管如此，具有相同自旋的两个电子还是趋向于相互远离，因此在 ^{3}S 状态的静电排斥能比两个电子有相反自旋的 ^{1}S 状态的要小。这样，^{1}S 的能级高于 ^{3}S。单重态-三重态的分裂是一种静电的相互作用，但，是由量子力学规律引起的相互作用，它称为*交换相互作用*。

我们现在用强的静电库仑相互作用和强的静电交换相互作用解释了氦的谱项图的一般结构，其中库仑作用分裂不同 L 的谱项，交换作用进一步分裂 L 相同而 S 不同的谱项。

谱项的总的 L 和总的 S 可以组合得到一个新的*内量子数* J，由于轨道和自旋磁场之间的*旋-轨相互作用*，不同 J 值的状态进一步分裂。至于 He 的 ^{1}S 状态，由于 $L=0$ 和 $S=0$，J 值只能为零。对于具有 $L=0$ 和 $S=1$ 的 ^3S 状态，J 必须是 1。与此类似，具有 $L=1$ 和

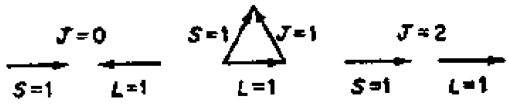


图 21.11　由 L 和 S 矢量加法得出 J 的例子

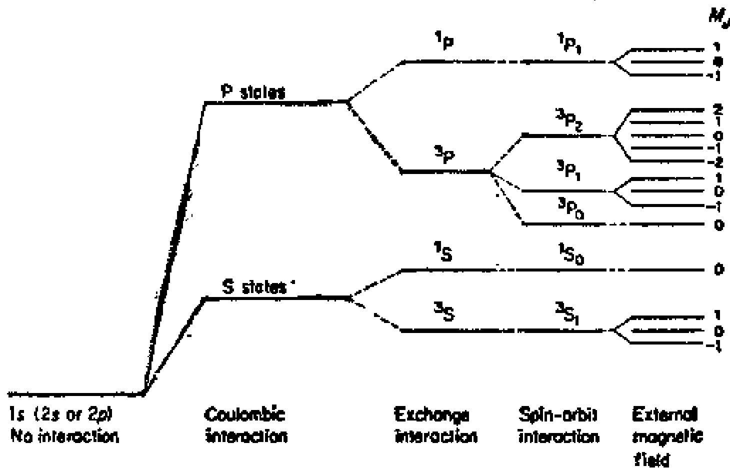


图 21.12　He 原子单电子从 $n=1$ 到 $n=2$ 的激发组态的分裂图，组态由于内部静电的和磁的相互作用，最后由于外磁场的作用而分裂。当所有能级全部分离时，共有 16 个不同能级，像一个具有自旋的激发到 $n=2$ 的电子的八个不同轨道所需要的那样

$S=0$ 的 ^1P 只可有 $J=1$. 广而对于 ^3P, J 可以是 2,1 或 0. (图 21.11 把这个结果表示成 L 和 S 的矢量加法。)

图 21.12 总结了 He 原子中第一组激发态的相关图. 在考虑了所有内部相互作用后，还展示出了外磁场的影响，用 J 的数值标记的总角动量仅仅可以取那些在场的方向有分量为 $M_J(h/2\pi)$ 的方向. M_J 和 J 的关系类似于图 21.5 所示的 m_l 和 l 的关系.

21.12 原子的矢量模型

氦原子中两个电子之间各种相互作用的物理图像可以推广到含有任意数目电子的原子. 原子的矢量模型提供了一个考虑这些相互作用的系统方法. 我们看到过角动量矢量是怎样与外磁场相互作用并围绕场的方向进动. 同样，在一个原子中两个不同的电子的矢量可以耦合在一起形成一个合成的总角动量，然后，每个单独的矢量围绕合成矢量进动. 我们必须考虑到两种不同的角动量，内禀角动量或电子自旋，以及由于电子绕核运动产生的轨道角动量.

这些角动量相互作用的方法归统在下面称为 Russell—Saunders 耦合的方案中.

1. 单独的自旋 s_i 组合形成总的自旋 S: $\Sigma_i s_i=S$. 总的自旋必须取整数或半整数值. 例如，三个 $+\frac{1}{2}$ 的自旋给出 $S=3/2$ 或 $1/2$. 二个 $+\frac{1}{2}$ 的自旋耦合给出 $S=1$ 或 0.

2. 单独的轨道角动量组合形成总的 L: $\Sigma_i l_i=L$. 量子数 L 限制为整数值. l_i 的组合可认为是对应角动量的量子化的矢量加法，这些角动量绕总的 L 作进动. 图 21.13 展示了这个模型.

3. L 和 S 代表原子中所有电子的总轨道和总自旋的角动量. 它们耦合形成总的 J，称为内量子数. 这种耦合称为旋-轨相互作用、磁场是由电流即运动的电荷引起的. 正像从地球看太阳在运动一样，从电子角度看核电荷 Z 也在运动，由这个电荷运动产生的磁场将与电子自旋磁矩相互作用. 因此，旋-轨相互作用随着核电荷 Z 的增加而增加.

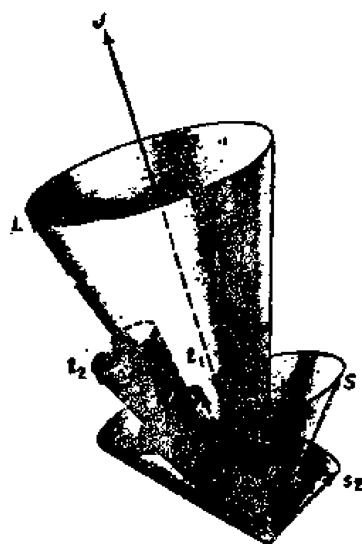


图 21.13 Russell-Saunders 耦合. l_1 和 l_2 组合形成一个合量 L. s_1 和 s_2 形成合量 S. L 和 S 绕它们的合量 J 进动

Russell 和 Saunders 的方案适用于较轻的原子，而在较重的原子中就开始失灵了. 在这些原子中，大的核电荷导致了每个电子的 s_i 和 l_i 的强烈耦合，由于旋-轨相互作用给出了一个合量 j_i. 然后这些 j_i 耦合给出 J. 这种体系称 jj 耦合。

例 21.6 由一个 p 电子和一个 d 电子能产生什么原子光谱项?

对于(pd)组态，p 对应 $l_a=1$，d 对应 $l_b=2$. 量子数 l 是不同的，所以 m_l 和 m_s 的

任意安排都服从 Pauli 原理．L 值可为 $|l_a+l_b|=3,2,1$，因此产生 F,D,P 谱项．S 值可为 $|s_a+s_b|=1,0$．这样，我们有单重态和三重态谱项，$^3F,^1F,^3D,^1D,^3P,^1P$．J 的值 $=|L+S|$，各个谱项可以如下形式出现：$^3F_{4,3,2}$，$^3D_{3,2,1}$，$^3P_{2,1,0}$；$^1F_3$，$^1D_2$，$^1P_1$．

由 Hund 提出的一组规则允许估计给定电子组态所产生的不同谱项的能级次序，但也存在例外：

1. 具有最高自旋多重性的谱项位于能量最低处，即原子中的电子只要可能总保持未成对的状态（自旋平行）．
2. 对于给定自旋多重性的谱项，具有最高 L 值的能量最低．
3. 对于亚壳层半充满前的原子，具有最低 J 值的光谱支项能量最低．如果亚壳层是半充满后的，则相反．亚壳层是由 l 数值所定义的．

例 21.7 碳原子的基组态($1s^22s^22p^2$)分裂成如下谱项：$^1S_0,^1D_2,^3P_2,^3P_1,^3P_0$．把它们按能量递增的次序排列．

用规则(1)，三重态能量最低，由于 $2p$ 亚壳层处于半充满前，所以能量递增次序是 $^3P_0,^3P_1,^3P_2$．按规则(2) $^1D_2$ 能量次高，而 $^1S_0$ 最高．

例 21.8 Cr 的基谱项的电子组态是 $3d^54s^1$．试问可能的基谱项是什么？

此时，有半充满的 $3d$ 亚壳层，所有 6 个电子有相同的自旋，因此该状态有 $s=3$ 或 $2s+1=7$．为了遵守 Pauli 原理，所有 $3d$ 电子必须有 l 在场的方向上不同的分量值 ($-2,-1,0,1,2$)．这样，总的 $\Sigma l_i=L=0$，它是一个 S 谱项．$J=L+S=3$．于是谱项最可能是 $^7S_3$．

21.13 原子轨道和能量——变分法

量子力学给出了氢原子的严格解．其计算的能级和电子分布都是严格的．而对于这些量的任何实验测定，只能希望它们差不多和理论值一样．对于有两个电子和带两个单位正电荷的核的氦原子，形势就没有这么美好．这样，我们必须面对这个严峻的事实，即我们能写下体系的 Schrödinger 方程，却不能用解析的方法严格地解它．

图 21.14 画出了氦原子体系．其位能是

$$U=\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{e^2}{r_{12}}-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}\right) \tag{21.23}$$

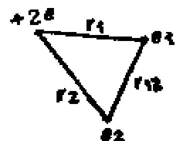


图 21.14 氦原子坐标

Schrödinger 方程是

$$\left[\nabla_1^2+\nabla_2^2+\frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E-U)\right]\Psi=0 \tag{21.24}$$

这里 ∇_1^2 和 ∇_2^2 是电子(1)和(2)的坐标的拉普拉斯算符．

困难在于两个电子的相互作用项 $e^2/4\pi\epsilon_0r_{12}$．这一项使得分离电子(1)和电子(2)的坐标变量成为不可能的．幸亏，强有力的近似方法允许我们在类似这样的情况中仍得到精确的解．我们将要叙述变分法．每个学化学的学生都应该理解这个方法，因为它是近代理论处理原子和分子结构的核心．

算符形式的 Schrödinger 方程是 $\hat{H}\Psi=E\Psi$．我们在每边都乘上 Ψ^*，并对整个空间积

分，得到

$$\int\Psi^*\hat{H}\Psi d\tau=\int\Psi^*E\Psi d\tau$$

因为 E 是常数，由积分可得出

$$E=\frac{\int\Psi^*\hat{H}\Psi d\tau}{\int\Psi^*\Psi d\tau} \tag{21.25}$$

此表达式给出了用 Schrödinger 方程解的正确波函数Ψ 表示的体系能量。[代入 表 21.1 的 Ψ_{1s}，用氢原子检验此公式。]

可是，如果我们不知道正确的 Ψ，式(21.25)又有什么用处呢？假设，我们根据电子可能会有的合理分布估计一个近似的 $\Psi^{(1)}$，把试探的 $\Psi^{(1)}$ 代入式(21.15)得到能量 $E^{(1)}$。变分原理指出，对于任意估计的 $\Psi^{(1)}$，$E^{(1)}\geqslant E$。由试探的 $\Psi^{(1)}$ 计算得出的能量决不会低于真实的能量 E*。

为了应用变分法，我们使 Ψ 的试探表达式包含若干可变的参数 $c_1,c_2,\cdots$ 我们由式(21.25)得到一个 $E(c_1,c_2,\cdots)$ 的表达式，并且求 E 对于每个参数变化的极小值。变分法是一个确定具体原子或分子中电子分布的系统的工作。真实的基态分布自然是具有最低可能能量状态的分布。

21.14 氦原子

我们现在将变分法用于氦原子。如果我们简单地忽略一个电子对另外一个电子运动的影响，则可以假设每个电子是在 He^{2+} 离子的场中运动和有一个类氢原子的轨道。除了常数因子以外，电子(1)的波函数是$1s(1)=e^{-Zr_1}$；电子(2)的是 $1s(2)=e^{-Zr_2}$。表达电子(1)在 $1s(1)$和电子(2)在 $1s(2)$中同时出现的几率的函数是乘积

$$\Psi=e^{-Zr_1}e^{-Zr_2} \tag{21.26}$$

对于 $Z=2$，由式(21.26)和(21.25)计算得到的能量是 $E^{(1)}=-74.81$eV，相比较的实验值是-79.99eV。这个差异表明两个电子相互作用的影响是重要的。电子密度的整体分布由于两个电子的相互作用而改变了。

接着我们试一下函数

---

* 变分原理的证明：对于 $\hat{H}\Psi_i=E_i\Psi_i$，取一个 $\hat{H}$ 的本征函数Ψ_i 的完全集合，考虑一个在空间用$\hat{H}$的本征函数展开的任意归一化函数 Φ 的能量期望值，然后，人们可以把 Φ 表示成

$$\Phi=\sum_{i=0}^{\infty}C_i\Psi_i \qquad \text{且} \int\Phi^*\Phi d\tau=1$$

计算

$$I=\int\Phi^*\hat{H}\Phi d\tau=\int(\Sigma C_i\Psi_i^*)\hat{H}(\Sigma C_j\Psi_j)d\tau=\Sigma C_i^2E_i \tag{A}$$

因为这里对于 $i\neq j$ 的 $\int\Psi_i^*\Psi_j d\tau=0$。

现在把 E_i 按单调非减的次序排列，$E_0\leqslant E_1\leqslant E_2\leqslant\cdots$，然后，我们用 E_0 取代加和(A)的每项中的 E_i，可以确信我们在此过程中绝没有增加过此加和的值，而只可能减少它。于是，$I=\Sigma C_i^2E_i\geqslant\Sigma C_i^2E_0=E_0\Sigma C_i^2$，由$\Phi$的归一化条件，$\Sigma C_i^2=1$，因此 $I\geqslant E_0$。因而，证明了变分原理——由 Φ 计算而得的 E 的期望值是真实基态能量 E_0 的上界。

$$\Psi^{(2)} = e^{-Z'r_1}e^{-Z'r_2} \tag{21.27}$$

它和第一个试探函数一样只是现在 Z' 是一个可变参数，可调节它直至找到最低能量。改变 Z' 的效果是产生电子分布的伸展（如果 $Z'<Z$）或收缩（如果 $Z'>Z$）。我们称这个运算为标度因子的调节。He 的最低能量出现在 $Z'=2-0.313=1.687$ 时。对应的能量是 $E^{(2)}=-77.47\mathrm{eV}$。

式(21.27)具有 $Z'<2$ 的波函数表明每个电子对于另一个电子都部分地屏蔽了原子核，即把有效核电荷从 +2 减少到 1.687。较低的有效电荷导致了电子密度相对于核的膨胀，即电子有更多的运动空间。像 20.11 节对于箱中粒子指出的那样（在那里所有的能量都是动能），这样的离域使得动能降低。氦原子的膨胀使位能负得少一些，但能量还是有净的减少，因此更加稳定。

下一步我们取一个试探函数，它明确地表达一个电子要尽可能地远离另一个电子：

$$\Psi^{(3)} = (1+br_{12})e^{-Z'r_1}e^{-Z'r_2} \tag{21.28}$$

此函数随着 r_{12} 的增加而变大。使能量最小的参数值是 $b=0.364$ 和 $Z'=1.849$。能量是 $-78.64\mathrm{eV}$，接近于实验值 $-78.99\mathrm{eV}$。进一步增加试探函数的项数，能够成功地达到和实验严格的一致。

21.15 重原子— 自洽场

随着电子数目的增加，量子力学对于原子的应用变得更困难了。大部分多电子原子的理论计算是根据 D. Hartree 提出的方法，一种称为自洽场方法（*method of the selfconsistent field*）的变分法处理。Hartree 作了这样的近似，即每个电子都是在一个球对称场中运动，此场是核场和其他电子形成的球对称的平均力场之总和。这个近似有很大优点，只要每个电子 j 有球对称位能 $U(r_j)$，我们就能把原子中 N 个电子的 Schrödinger 方程分离成 N 个方程，每个独立的电子与一个方程相对应。这样，就有可能去计算单电子波函数（轨道），并用一组四个量子数 n, l, m_l, m_s 的集合描述它们。

在 Hartree 最初给出的方法中，N 个电子的波函数是单电子波函数的简单乘积。然而，1930 年 Fock 指出，应用 Pauli 原理所要求的波函数的反对称线性组合来代替简单乘积，就能计算得到大部分的电子自旋效应。用反对称波函数进行计算的自洽场方法称为 Hartree-Fock 方法。它可应用于分子和原子。

原子和分子的真实能量和计算的 Hartree-Fock 能量的差异来自两个方面：(1) 相对论项，这对具有高速的内层电子是重要的，但对化学行为几乎没有直接影响；(2) 由于电子间相互作用而引起的相关能，这种相互作用使电子受到的静电场不同于平均的 Hartree-Fock 场。对于处理原子和分子的化学，这种相关能是重要的，因为涉及到的能量（对于每一对自旋相反的价电子典型值是 1 或 2eV）恰恰处于控制化学活性的范围内。

21.16 原子能级——周期表

周期表结构的解释是化学史上最伟大的成就之一。周期表是由两方面因素决定的。第一是 Pauli 不相容原理，它指出原子中没有两个电子可占有由量子数 n, l, m_l 和 m_s 指定的

相同轨道．第二是轨道能级的次序，它可以由中心力场模型定量地预测．我们按能量递增的次序排列分别由一套四个量子数指定的不同轨道，然后，把电子一个接一个填入最低的那些空轨道，一直到提供的所有电子填完为止，其数目等于原子核电荷 Z。Pauli 称这个步骤为*建造原理*。

图 21.15 画出了用自洽场方法计算所得的原子轨道能级与Z的函数关系*．在Z 的低限，具有相同主量子数 n 的所有轨道并入相同的能级，因为电子太少，不能使能级发生分裂．在 Z 的高限，具有相同主量子数 n 的内层轨道再一次并入相同的能级，这种收敛的出现是因为此时核的吸引能非常大，以致同层电子之间的相互作用实际上是被淹没了．这些是从 X 射线光谱中观察到的能级。

在中等 Z 值时，能级的次序变得错综复杂．在这样的区域里，像钻穿效应那样的相互作用能导致能级偏离按主量子数的次序．例如，考虑 3d 轨道．由于内层电子对核的屏蔽，一直到大约 Z＝20(Ca)为止，$3d$ 电子受到几乎不变的核吸引力．此后，它的能量开始随着 Z 的增加而下降．根据计算，$3d$ 在 Z＝28(Ni)处与 $4s$ 交叉．实际上，我们从化学的和光谱的证据中知道这种交叉大约发生在 Z＝21(Sc)．和实验比较，图 21.15 中所有计算所得的曲线都向 Z 较高的方向略有位移．

化学元素原子的电子组态和基态谱项见数据表．

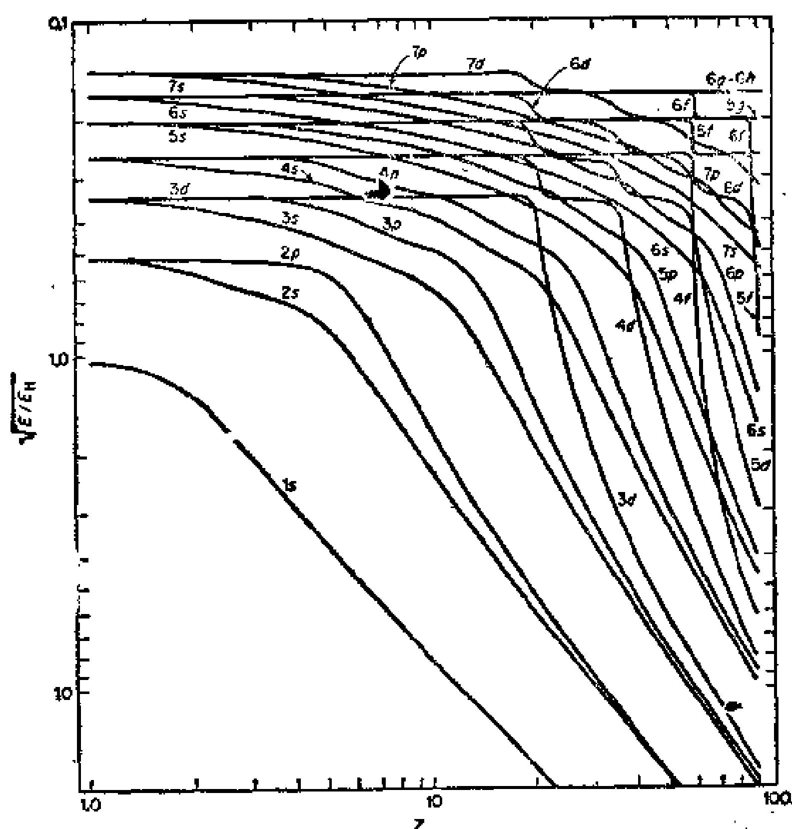


图 21.15 计算所得的原子轨道能级 E 与核电荷数 Z 的函数关系．[*M. Kasha* 从 *R. Latter, Phys. Rev.* 99, 510(1955)一文复画] E_H 是氢原子基态能量 13.6eV．

* R. S. Berry, "Atomic Orbitals", *J. Chem. Educ.*, 43, 283(1966); R. Latter, *Phys. Rev.*, 99, 510 (1955). F. Herman, *Atomic Structure Calculations* (Englewood Cliffs, N. J., Prentice—Hall, Inc., 1963)评述了对所有原子的工作。

习 题

1. 计算 H、D 和 T(^{3}H)的电离能（以 eV 为单位）.
2. $He \to He^+ + e$，氦原子的电离能 I_1 是 25.0eV. 假设 Bohr 理论适用，但由于第二个电子的屏蔽，有效核电荷减少到 $(Z-\sigma)$，计算 σ 值. 并计算第二电离能 $I_2(He^+ \to He^{2+} + e)$.
3. 计算电子离质子为固定距离 a_0 处的经典势能. 此能量与氢原子基态能量比较，结果如何？在基态时这电子的动能是多少？
4. 试求处于 Bohr 氢原子基态电子的速度 v？在能级较高的状态速度是否增加？计算 $n=10$ 状态的速度 v？
5. Humphreys 发现了一个新的氢原子光谱线系，它从 12638nm 开始. 试问此谱线系对应于什么跃迁？在 3281.4nm 处有一条谱线，试问它是由什么跃迁产生的？
6. 根据 Bohr 理论计算 Ag 和 Au 原子最内层 1s 电子的速度 v. 由 $m'_e = m_e(1-v^2/c^2)^{-1/2}$ 计算在这些速度时电子的相对论质量 m'_e. 作为 m'_e 值增加的结果其 Bohr 半径将有什么变化？这样的相对论校正与金为什么是黄色的而银是白色的问题有关. [K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, 12, 271(1979)]
7. 比较用 Bohr 模型和量子力学模型给出的氢原子基态电子的角动量. 按照这两个模型，当角动量不同时能量怎么会相等的呢？
8. 对于氢原子问题，算符 $\hat{L}_x$ 是否可与 $\hat{L}_z$ 交换？关于同时测量氢原子电子角动量的两个分量的可能性，你能得出什么结论？
9. 假如 Ψ_1 和 Ψ_2 是对应于能量 E 的简并态波函数，证明 $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ 同样是对应于 E 的波函数.
10. 证明 Ψ_{1s} 和 Ψ_{2s}（表 21.1)都是归一化的. 证明它们相互是正交的.
11. 对于氢原子 1s 轨道中的一个电子，计算$\langle 1/r \rangle$，并由此得出$\langle E_P \rangle$. 证明$\langle E_K \rangle = -(\langle E_K \rangle + \langle E_P \rangle)$ (virial 定理).
12. 证明当 l 有其最大值 $n-1$ 时氢原子核和电子间距离的平均值是
$$\langle R \rangle = n(n+1/2)a_0$$
对 $1s$,$2p$ 和 $3d$ 轨道计算$\langle R \rangle$.
13. 欲制作一个 H 原子模型，比例是 $2cm = 10^{-8}cm$，并且希望此球包含原子的 90% 电子密度，你将取多大的球半径？
14. 计算氢原子 $2s$,$3s$ 和 $3p$ 态的$\langle R \rangle$，并和习题 12 的值加以比较.
15. 当电子从 L 层($n=2$)落入 K 层($n=1$)的空穴内，发射出 K_{α_1} 的X射线的谱线. 假设对于具有有效核电荷数 Z' 的能级，其 Z' 值等于原子序数 Z 减去该壳层与核之间的壳层内的电子数，式(21.12)成立，估计铬的 K_{α_1} X 射线谱线的波长. 其实验值是 228.5pm. 试问偏差的主要原因是什么？
16. 考虑处于类氢 $2p_z$ 轨道中的一个电子. 试问它出现在 $\theta=90°$ 方向相对于出现在 45° 方向（即在 x 轴上和与 x 轴成 45° 的方向）的几率是多少？
17. 设 $\Psi = e^{-\alpha r}$，应用变分法于氢原子. 由式(21.25)计算 E. 对 α 求 E 的极小值，解出 α，并且计算 E 的极小值. 与真实值加以比较.
18. 对下列原子确定其谱项符号及最可能的基谱项：N(p^3),O(p^4),F(p^5).
19. Li，Na 和 K 的第一电离势分别是 5.39，5.14 和 4.34eV. 作为一级近似这些原子的外层电子类似氢的 $2s$,$3s$ 和 $4s$ 电子. 试问它们的核电荷 Z 值是多少才能给出上述观察值？
20. Fe^{3+}，Co^{3+} 和 Ni^{3+} 的电子组态分别是 $3d^5$,$3d^6$ 和 $3d^7$，预测它们的基谱项.
21. 计算并画出氢的 $4f$ 轨道的径向分布函数 $D(r)$.

第22章 化 学 键

大多数结构有机化学、合成有机化学以及相当部分无机化学与那些键合成分子的原子的空间排列密切有关. 物理化学家的任务是从原子核和电子的性质出发来解释这些分子的化学键本质. 需要回答的基本问题如下.

1. 为什么原子在某些情况中能联合形成分子，而另一些情况中则不能? 例如，为什么 H_2 是稳定的，但 He_2 则不稳定?
2. 为什么原子仅仅以某些确定的比例相结合? 例如，为什么存在 H_2O 和 H_2O_2，但没有 H_2O_3?
3. 化学键的强度，即键能是由什么决定的?
4. 分子的三维构型、键长和键角是由什么决定的? 例如，为什么 CO_2 是直线形，而 SO_2 是三角形?

我们现在能给出所有这些问题的答案. 用 Schrödinger 方程形式的量子力学计算核和电子体系的性质就能得到这些答案. 由于计算的困难，我们不能由基础理论出发计算大分子性质的数值. 尽管如此，对于像 CH_4 和 H_2O 那样的小分子，理论和实验之间令人满意的一致使我们确信大分子结构服从同样的理论原理.

22.1 价键理论

从 19 世纪早期 Berzelius 的工作以来，化学家相信使原子之间结合形成分子的化合力一定归因于正负电荷间的吸引力. 极性化合物可以用正负离子之间的相互作用来解释，其中 NaCl 是一个基本的例子. 非极性化合物，特别像 H_2 和 N_2 那样的同核分子的化学键本质在量子力学出现以前是无法理解的.

1916 年，W. Kossel 对极性（电价）键理论作出了重要贡献，同年，G. N. Lewis 对非极性（共价）键提出了一个理论. Kossel 用相互作用的原子具有得到或失去电子直至它们达到稳定的惰性气体组态的趋向来解释稳定离子的形成. 钾有 2+8+8+1 个电子，它的电离能 $I(K\to K^++e)$ 是 4.35eV. 氯有 2+8+7 个电子，它的电子亲合势 $A(Cl+e\to Cl^-)$ 是 3.60eV. 一个 Cl 原子能从一个 K 原子那里捕获一个电子，因为在 K^+Cl^- 中静电吸引能大于 $I-A=0.75$eV. Lewis 提出，非极性化合物中的键是由于原子之间共用电子对的结果，这种共用电子对是以在最大可能程度上形成稳定的八隅体的方式实现的. 这样，碳的原子序数是 6，即有 6 个电子，它比氖的组态少 4 个电子. 它能和 4 个氢原子共用 4 对电子. 每一对共用电子构成一个共价单键. 在一个键中共用电子对的数目称为键级.

没有一个电荷的静态结构可以是稳定的. 氢原子的 Bohr 理论强调了电子轨道运动的重要性，并表明核和电子的稳定结构必须是动态的而不是静止的. 从能量观点出发，我们通常必须考虑构成分子的粒子的动能和位能这两部分. 由其组分原子能形成稳定的分子这

一事实意味着在分子中核和电子的总能量低于处于单个原子状态时它们的总能量。

因此，分子结构的理论计算是具有最低能量的核和电子的动态图像的计算。然而进行这样的计算说来容易做起来难，因为分子的能量与组成它的各原子总能量之差只占体系总能量的很小一部分。因而我们必须计算两个很大的量之间的小的差值。为了精确地计算这个差值，我们确实必须非常精确地计算总能量。作为例子，在 0K 时 H_2 分子能量的各种组成如下：

总的电子能量	3098kJmol^{-1}
两个 H 原子的电子能量	2643kJmol^{-1}
电子结合能	455kJmol^{-1}
零点振动能	26kJmol^{-1}
0K 时 H_2 的键能	429kJmol^{-1}

结合能仅仅是总的电子能量的约 1/7。对于比 H_2 更复杂的分子，这个比值显著地减小。为此，我们以能找到的最简单情况开始化学键理论的讨论。

22.2 氢分子离子H_2^+

共价键的典型例子是在 H_2 分子中发现的，这是两个质子和两个电子的体系。两个质子和仅一个电子的体系同样产生一个稳定分子 H_2^+。虽然我们不能分离出这个带电物质，并且它也不能形成稳定盐 $H_2^+X^-$，但是 H_2^+ 却以高浓度出现在氢气放电中，所以可用质谱研究它。它的解离能($H_2^+ \rightarrow H^+ + H$)是 2.78eV(268kJmol^{-1})，它的键长 H—H 是 106pm，几乎正好是氢原子 Bohr 半径 a_0 的 2 倍。

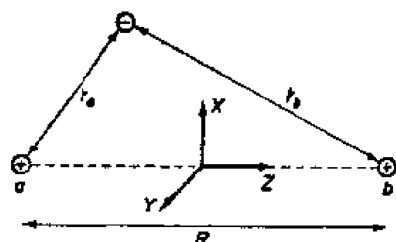


图 22.1 处于特定的核间距 R 时的 H_2^+ 坐标

图 22.1 指出构成 H_2^+ 的两个质子和一个电子处于特定的核间距 R 和特定的电子位置。利用库仑定律可给出由于这些粒子的电荷产生的静电势能 U。对于相距为 R 的两个质子，$U_1=e^2/4\pi\epsilon_0R$。对于电子-质子的相互作用，$U_2=-e^2/4\pi\epsilon_0r_a$，$U_3=-e^2/4\pi\epsilon_0r_b$。因而，对于给定的电荷排布，体系总的势能是，

$$U=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right) \tag{22.1}$$

氢分子离子 H_2^+ 的理论问题就是解具有式 (22.1) 给出的位能表达式的 Schrödinger 方程，并计算体系的总能量。

22.3 Born-Oppenheimer 近似

两个质子和一个电子的体系是一个典型的三体问题，对于三个相互作用物体的运动，无论是经典力学或量子力学都不可能有严格的（解析的）解。

然而，一个重要的近似可应用于这个或其他包含核和电子的体系的分子问题。核的质

量是电子质量的数千倍，核的运动是慢的，和电子的运动比较显得很笨重。像核在分子中振动那样，核的运动和电子的运动相比是如此之慢，以致我们能借助核是固定在不动的位置的假设来计算电子的状态（波函数和能级）。1927年，M. Born 和 J. R. Oppen heimer 首先应用了这个方法。它是大部分分子性质的量子力学计算的基础。

由于 Born-Oppenheimer 近似，我们能够固定分子中核的位置，然后计算在这个固定核的体系中电子的定态波函数。就图22.1中的 H_2^+ 体系而言，距离 R 是固定常数，仅仅 r_a 和 r_b 是变化的。一旦解出了这个体系的电子运动问题，那末取一个新的固定的 R 值，对应于这个新 R 值的问题也可解出。这样，核间距 R 在任何一次计算中都是常数参量。

当对若于 R 值进行了计算后，体系能量 $E(R)$ 可以对 R 作图。图22.2示出对 H_2^+ 计算得到的曲线。这样的曲线图通常称为双原子分子的位能曲线。利用有效势能函数 $E(R)$ 在核之间任意距离 R 处的微商可给出核之间的力 $F=-(\partial E/\partial R)$。注意，能量 $E(R)$ 包含核之间的排斥势能以及快速运动着的电子的势能和动能。$E(R)$ 是核的振动运动的有效势能。它和3.6节中讨论的振动势能是一致的。

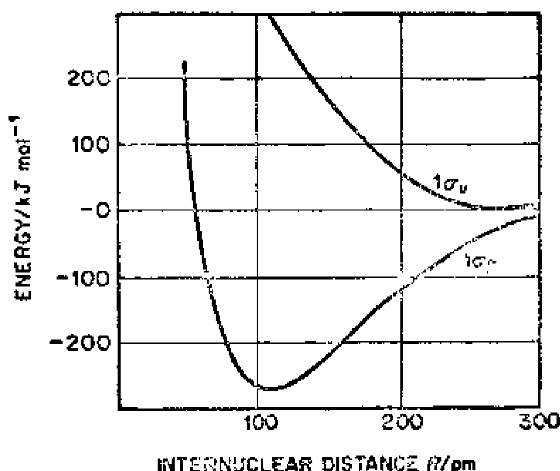


图 22.2 H_2^+ 能量作为核间距 R 的函数

22.4 H_2^+ 中的化学键

由式(22.1)可得对于 H_2^+ 体系的 Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi=E\Psi$ 是

$$\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}\right)\right]\Psi=E\Psi \tag{22.2}$$

选择合适坐标系就能严格地解此方程从而给出 H_2^+ 的电子波函数和允许的能级。我们已在图22.2中画出了能量的计算结果。基态 $E(R)$ 对 R 的曲线图中的极小值表明 H_2^+ 是稳定分子。在键合两个质子方面单电子是非常有效的。

关于这个化学键的物理解释方面我们能说些什么呢？让我们通过观察波函数 Ψ 去了解 H_2^+ 体系中电荷是怎样分布的。我们可回顾一下，$\Psi^2 d\tau$ 可给出在任何给定体积元 $d\tau$ 内电子出现的几率。图22.3示出在两个不同剖面的波函数 Ψ，一个是沿着通过两个质子的直线，另一个是沿垂直于核间轴线并过其中点的直线。Ψ 的极大值出现在核的位置，但是有相当大的 Ψ 振幅集中在两核之间的区域。由于电荷密度正比于 Ψ^2，因而负电荷密集在质子中间的区域。电子云可画得更靠近正的核周围。这个效应降低了体系的势能，并且对 H_2^+ 相对于 H^++H 的稳定性作出重要贡献。

然而，我们不能仅仅利用势能来讨论这个键。随着核间距 R 的减小，电子被约束在更小的空间，且它的动能必须增加。在20.10节中对子箱中电子体系讨论过这个效应。类似效应出现在分子中，随着电子被迫约束到更小的空间它的动能将升高。电子-质子势能的

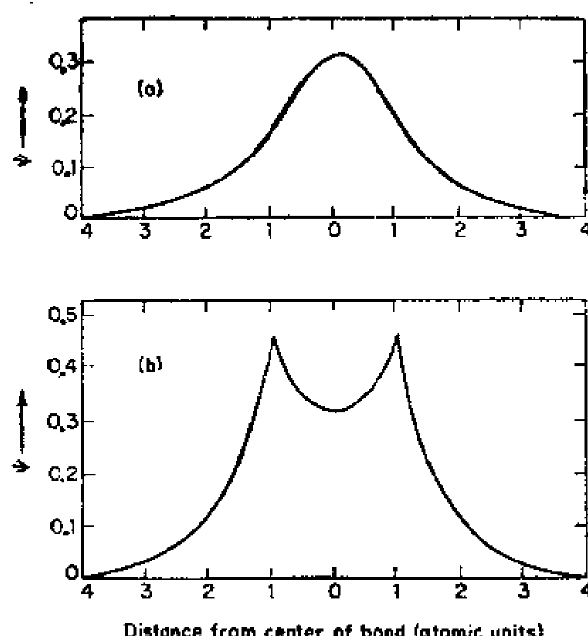


图 22.3 H_2^+ 基态中的电子正确波函数 Ψ：(a) 沿着垂直于 H—H 键并通过其中点的直线；(b) 沿着通过两个质子的直线．两个峰值处于质子的位置

降低，质子-质子势能的增加和电子动能的增加之间的精细平衡，使能量 $E(R)$ 有净的降低，并在 $R_e=106\text{pm}$ 处给出一个极小值，R_e 是稳定 H^+ 的键长．只有量子力学方法能提供这种电子势能加动能的总能量并作为 R 函数的计算．这样，化学键理论是完全建立在对固定正原子核体系中电子运动的量子力学解的基础上．

22.5 H_2^+的角动量

在讨论氢原子波动力学时，我们发现除了总能量 E 以外，角动量 L 和角动量在任何固定轴上的分量 L_z 也是运动常数．它们是借助量子数 l 和 m_l 量子化的．至于 H_2^+，我们不再有 H 的球对称，而代之以圆柱形对称体系．对称轴是核间的轴线，角动量在此轴上的分量是量子化的．量子数用 λ 标记，角动量分量限于值 $\lambda(h/2\pi)$．

像原子中电子的情况一样，对于单电子的波函数称为轨道．这样在 H_2^+ 中，我们有一组分子轨道，它们是在两个正核的场中单电子运动的波函数．量子数 λ 提供了 H_2^+ 的分子轨道分类的基础，并且可推广到其他双原子分子．与根据量子数 l 来标记原子轨道相类似，对于分子情况，应用希腊字母如下：$\lambda=0,1,2,\cdots$；轨道：$\sigma,\pi,\delta\cdots$

在 H_2^+（和其他同核双原子分子）中，分子轨道的第二个重要标记是它们关于反演的对称性，反演是通过两个相同核的中点进行的．如图 22.3 所示，基态轨道对于这样的反演是对称的（德文，*gerade*）．因此，它标记为 $1\sigma_g$ 轨道．第一激发态对于反演是反对称的（德文 *ungerade*），即它改变符号（$\Psi\to-\Psi$，$-\Psi\to\Psi$）．所以，这个轨道称为 $1\sigma_u$ 轨道．

22.6 H_2^+ 的简单变分理论

21.15 节描述的变分理论是分子性质的大部分量子力学计算的基础．因此，将此法用

于H_2^+和把结果与严格的解比较是十分有意思的。我们取两个归一化的氢1s原子轨道的线性组合作为变分函数，这两个1s原子轨道分别以核a和b为中心。

$$\Psi = c_1\Psi_{1sa} + c_2\Psi_{1sb} \tag{22.3}$$

式(22.3)中的分子轨道(MO)是由原子轨道线性组合(L. C. A. O)构成的。这样，式(22.3)是对正确波函数的MO-LCAO近似的例子。由式(21.25)得

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \bigg/ \int \Psi^* \Psi d\tau \tag{22.4}$$

式中$\hat{H}$是由式(22.2)给出。我们引入符号

$$\begin{aligned} H_{aa} = H_{bb} &= \int \Psi_a^* \hat{H} \Psi_a d\tau = \int \Psi_b^* \hat{H} \Psi_b d\tau \\ H_{ab} = H_{ba} &= \int \Psi_a^* \hat{H} \Psi_b d\tau = \int \Psi_b^* \hat{H} \Psi_a d\tau \\ S &= \int \Psi_a^* \Psi_b d\tau \end{aligned} \tag{22.5}$$

积分S称为重叠积分。

由式(22.3)和(22.4)，可得

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1c_2H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2} \tag{22.6}$$

为了求能量对于c_1和c_2的极小值，我们设E对于这些系数的偏微商等于零：

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} &= 0 = c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - SE) \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} &= 0 = c_1(H_{ab} - SE) + c_2(E_{bb} - E) \end{aligned} \tag{22.7}$$

上面是线性齐次联列方程，如果我们试图用通常的方法解它们，即建立系数行列式，并用它去除一个相同的，且其中某一列是被常数项所取代的行列式（Cramer规则），那末我们只得到平庸解$c_1 = c_2 = 0$。仅仅在系数行列式等于零的情况下，我们才能得到非平庸解，而此时仅某些E的值是符合这一条件的，这些E是上述问题的本征值。因而，我们可写出得到非平庸解的条件为线性齐次方程组的系数行列式等于零。

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - SE \\ H_{ab} - SE & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{22.8}$$

上面所得方程是对于E的二次方程。在通常N个方程联列时，它是E的N次方程。这种类型的方程称为久期方程。方程(22.8)的解是

$$\begin{aligned} E(1\sigma_g) &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} \\ E(1\sigma_u) &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} \end{aligned} \tag{22.9}$$

当把这些本征值代回方程(22.7)时，对于比例c_1/c_2，解方程能给出$c_1/c_2 = \pm 1$（实际上由对称性来看显然为此值）。这样，

$$\Psi_g = c_1(\Psi_{1sa} + \Psi_{1sb}), \quad \Psi_u = c_1(\Psi_{1sa} - \Psi_{1sb})$$

利用归一化条件，常数c_1可以消除，

$$\int\Psi_g^2 d\tau=1,\quad \int\Psi_u^2 d\tau=1$$

$$c_1^2\left[\int\Psi_{1sa}^2 d\tau\pm2\int\Psi_{1sa}\Psi_{1sb}d\tau+\int\Psi_{1sb}^2 d\tau\right]=1$$

$$c_1^2[1\pm2S+1]=1,\quad c_i=1/\sqrt{2\pm2S}$$

从而两个波函数为，

$$\Psi_g=\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\Psi_{1sa}+\Psi_{1sb}),\quad \Psi_u=\frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\Psi_{1sa}-\Psi_{1sb})\tag{22.10}$$

为了从式(22.9)估算能量，可以用波函数 $\Psi_{1s}=(\pi a_0^3)^{-1/2}e^{-r/a_0}$ 来计算各种核间距 R 值的积分 H_{aa},H_{ab} 和 S。对于 $1\sigma_g$ 轨道，能量极小值 -171kJmol^{-1} 出现在 $R=132\text{pm}$ 处（正确值：-268kJmol^{-1} 和 106pm）。而对于 σ_{1u} 轨道，没有发现能量的最小值。

22.7 H_2 中的共价键

如果把两个氢原子连在一起，体系包含两个质子和两个电子。假如原子相距很远，那末它们的相互作用实际上是零。换句话说，当核间距 $R\to\infty$ 时，相互作用能 $E\to0$。在另一个极端，假如两个原子被迫靠在一起，在两个正的核之间有很大的排斥力，所以当 $R\to0$，$E\to\infty$。在实验上，我们知道两个氢原子能结合形成稳定的氢分子，它的离解能 De 是 458.1kJmol^{-1}。分子中的平衡核间距是 74.1pm。图 22.4 的势能曲线总结了关于两个 H 原子相互作用的那些事实。

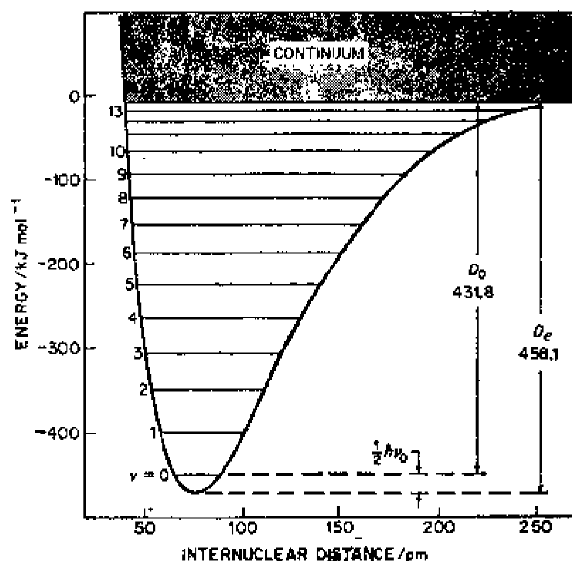


图 22.4 H_2 的势能曲线。核间距/pm 已标明振动能级

图 22.5 用适当标记的坐标表明了两个质子和两个电子的体系。这个体系和图 21.13 所示的氦原子体系十分相似。差别在于我们有两个各带一个单位正电荷的核，而不是一个带两个单位正电荷的核。因此，现在的势能表达式就不是式(21.24)，而是

$$U=(r_{12}^{-1}-r_{1a}^{-1}-r_{2b}^{-1}-r_{1b}^{-1}-r_{2a}^{-1}+R^{-1})\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\tag{22.11}$$

Schrödinger 方程为

$$\left[\nabla_1^2+\nabla_2^2+\frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E-U)\right]\Psi=0\tag{22.12}$$

式中 ∇_1^2 和 ∇_2^2 分别对应于电子 1 和 2 的坐标。解这个方程的主要困难是由 r_{12}^{-1} 项造成的。如果这项不存在，就能像 H_2^+ 问题那样严格地解出此方程。

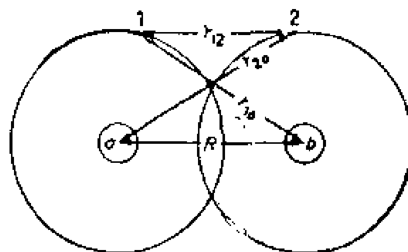


图 22.5 两个 H 原子相互作用中两个质子和两个电子的坐标

在 H_2^+ 中我们所知道的关于共价键的大部分内容同样可应用于 H_2。大体上键合的出现是由于负电荷

聚集更靠近到核的结果．与 H_2^+ 中键能 268.2kJmol^{-1} 对照，H_2 中的键能是 458.1kJmol^{-1}，和 H_2^+ 中键距 106pm 相比，H_2 中的键距 74.0pm 要短得多．

为了把理论能量与图 22.4 中的实验曲线比较，我们对若干不同的核间距 R 值计算体系的能量．核之间的排斥作用的贡献总是 $e^2/4\pi\epsilon_0 R$ 项．像 He 原子和 H_2^+ 分子情况一样，用变分法计算电子的能量．

为了开始计算，我们必须对分子中每个电子的波函数即分子轨道作出某种合理的选择．轨道是单电子波函数，也就是仅仅为一个电子坐标的函数，例如 $\Psi(x_1,y_1,z_1)$．如果分子包含一个以上的电子，那末轨道处理仅仅是对严格的波函数的一级近似，对于具有 N 个电子的分子，严格的波函数是所有电子坐标的函数，即 $\Psi(x_1y_1z_1,x_2y_2z_2,\cdots,x_Ny_Nz_N)$．

对于 H_2 分子中的分子轨道，我们应取什么作为它的一级近似？如果我们把核拉得相距很远，每个核将带有一个电子可以把体系表示成两个氢原子之和．分子轨道相应地变成两个氢原子的 1s 轨道加和，一个是以核 a 为中心，另一个以核 b 为中心．

$$\Psi_{MO}=1s_a(1)+1s_b(1) \tag{22.13}$$

在 H_2^+ 的变分处理中曾用过同样的 MO-LCAO．表达电子(1)在 Ψ_1 和电子(2)在 Ψ_2 的综合几率的波函数是 $\Psi_1(1)\Psi_2(2)$．这样，第一个 H_2 分子的试探函数可写成

$$\Psi_{MO}^{(1)}=[1s_a(1)+1s_b(1)][1s_a(2)+1s_b(2)] \tag{21.14}$$

为方便起见，我们现在使用标记 $\Psi_{1sa}=1s_a$．把两个电子都放入相同的分子轨道，它是由两个 1s 原子轨道加和形成的．按照 Pauli 不相容原理，两个电子能够进入这样的一个轨道，但以它们有相反的自旋为条件．

为了计算能量，我们把由式(22.14)表示的 $\Psi_{MO}^{(1)}$ 代入式(22.4)．计算类似于对 H_2^+ 所作的那样．计算的离解能 $De(H_2\to 2H)$ 是 258.6kJmol^{-1}，计算的平衡核间距 R 是 85.0pm．实验值是 458.1kJmol^{-1} 和 74.1pm．其定量符合并不好，但计算得到稳定分子的事实表明模型是合理的．

例 22.1 由式(22.10)中分子轨道 Ψ_g 计算 H_2 中一个电子出现在一个质子中心与出现在两个质子间中点的相对几率．

几率正比于

$\Psi^2=[1/2(1+S)][\Psi_a^2+2\Psi_a\Psi_b+\Psi_b^2]$，且 Ψ_a(或 Ψ_b)* $=(\pi a_0^3)^{-1/2}e^{-r/a_0}$

在 $r_a=0, r_b=74$pm：Ψ^2:$[1+2e^{-74/53}+e^{-148/53}]=[1+0.495+0.061]=1.556$

在 $r_a=r_b=37$pm：　Ψ^2:$[4e^{-74/53}]\approx 0.990$

相对几率是 1.572．

像处理 He 原子一样，下一步是引入一个标度因子来调节核电荷，对于 Ψ_a 和 Ψ_b 给出 $e^{-Z'r/a_0}$．当 $Z'=1.197$ 时找到最低能量，给出 $De=334.7$kJmol^{-1} 以及 $Re=73.2$pm．此时，有效核电荷大于单独的核电荷，就不像 He 原子那样．于是，电子被挤入更小的容积，更接近于核，它们的势能更低了．当然动能必须升高，但是由于把电子拉得更靠近核而总能量是更低了．然而，对 De 的改进是颇令人失望的．麻烦的来源是明显的．我们没有计及两个电子间的相互作用．事实上，式(22.14)的 MO 认为两个电子在相当长时间处在同一个核周围，从而过多地计算了电子之间的排斥能．

* 原稿是 Ψ，有错，应为 Ψ_a（或 Ψ_b）．——译者注

写出保持电子相互远离的波函数的一个方法是包含组态相互作用．式 (22.14) 的 MO 是完全由 $1s$ 轨道形成的 L. C. A. O. 如果还从 $2s$ 和其他更高状态中引入一些项，电子就能找到附加的区域而避免相互接触．这种处理充其量也只不过把 De 改善到 386.2kJ．

至今我们还没有应用明显地包含电子间距离 r_{12} 的波函数．如果我们忽略这个因素，即使最复杂的波函数也将得不到大于 410kJmol^{-1} 值的 De，此值比实验值约低 10%．然而一旦引入 r_{12} 项，能量再一次开始改善．Kolos 和 Roothaan 在 1960 年应用具有 50 项的波函数，从而达到和实验精确的一致．

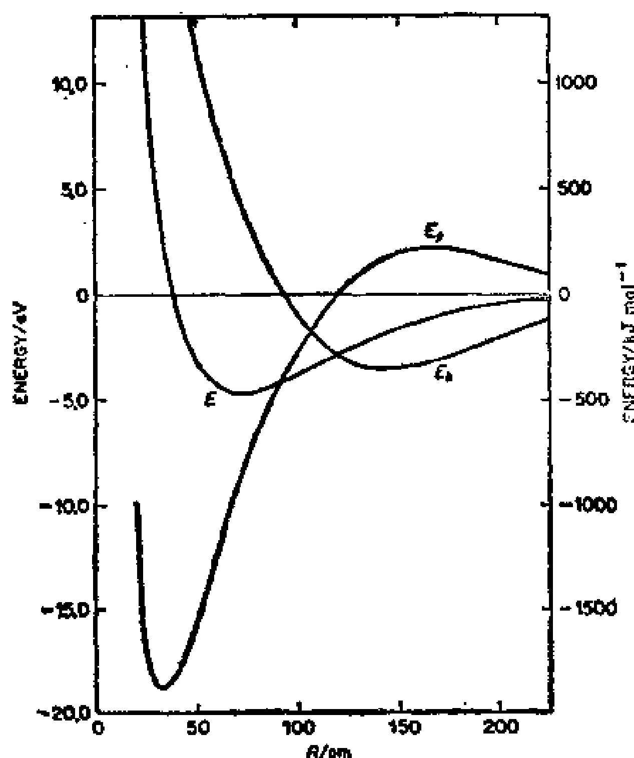


图 22.6 计算所得 H_2 中电子和质子的动能，势能和总能量作为核间距离的函数

从体系的动能 E_k 和势能 E_p 角度可以理解两个氢原子靠近一起形成 H_2 分子的过程．图 22.6 表示出这些能量和它们之和总能量 $E=E_k+E_p$ 随着核间距离减少是如何变化的．首先，当电子电荷从 H^+ 核被移开并被移入两个核之间的区域时 E_p 增加，而因电子变得更加离域，E_k 减小．在 140pm 附近，约是平衡核间距的二倍处，E_k 为极小值和 E_p 为极大值．当 R 小于 140pm 并继续减少，E_p 开始迅速下降，同时 E_k 上升．电子经常处在两个原子核附近，其动能随着它们变得更加定域于核间区域而升高．在平衡值 $Re=74$pm 处，总能量是极小值，同时 $E_p=-472$kJmol^{-1}，$E_k=236$kJmol^{-1}．注意 $E_p=-2E_k$．这个结果是 Virial 定理的一个实例，此定理适用于任何一群以库仑力相互作用的并处于平衡的粒子。

表现量子力学处理简单分子结果的最生动的方法之一，是画出由计算所得在某些规定平面内的电子密度，这类平面是通过分子的．这些密度可以用等值线图或透视图来表示．

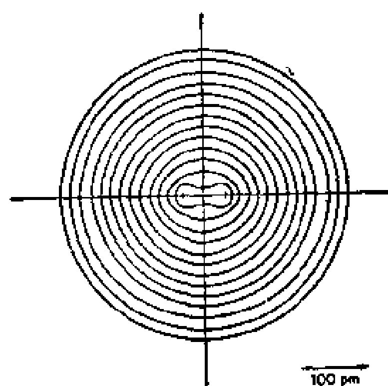


图 22.7 在包含核间轴线平面上 H_2 的电子密度等值线圈

图 22.7 表示 H_2 中包含核间轴线的平面里的电子密度等值线圈．图 22.8(a) 展示出电子密度 ρ 的透视图．在 (i) 中，根据线性垂直（电子密度）标度画出 ρ，在 (ii) 中，是根据对数标度．很明显，在两核之间的电子密度增加以及在核处电子密度有极大值．

一种对化学键研究特别有启发性的图是

电子密度差值图。此时，我们从总的电子密度中减去那部分如果未成键各原子处于各核位置时产生的电子密度。图 22.8(b)是 H_2 中总的原子差值图。在(i)中，线性图表示和未成键

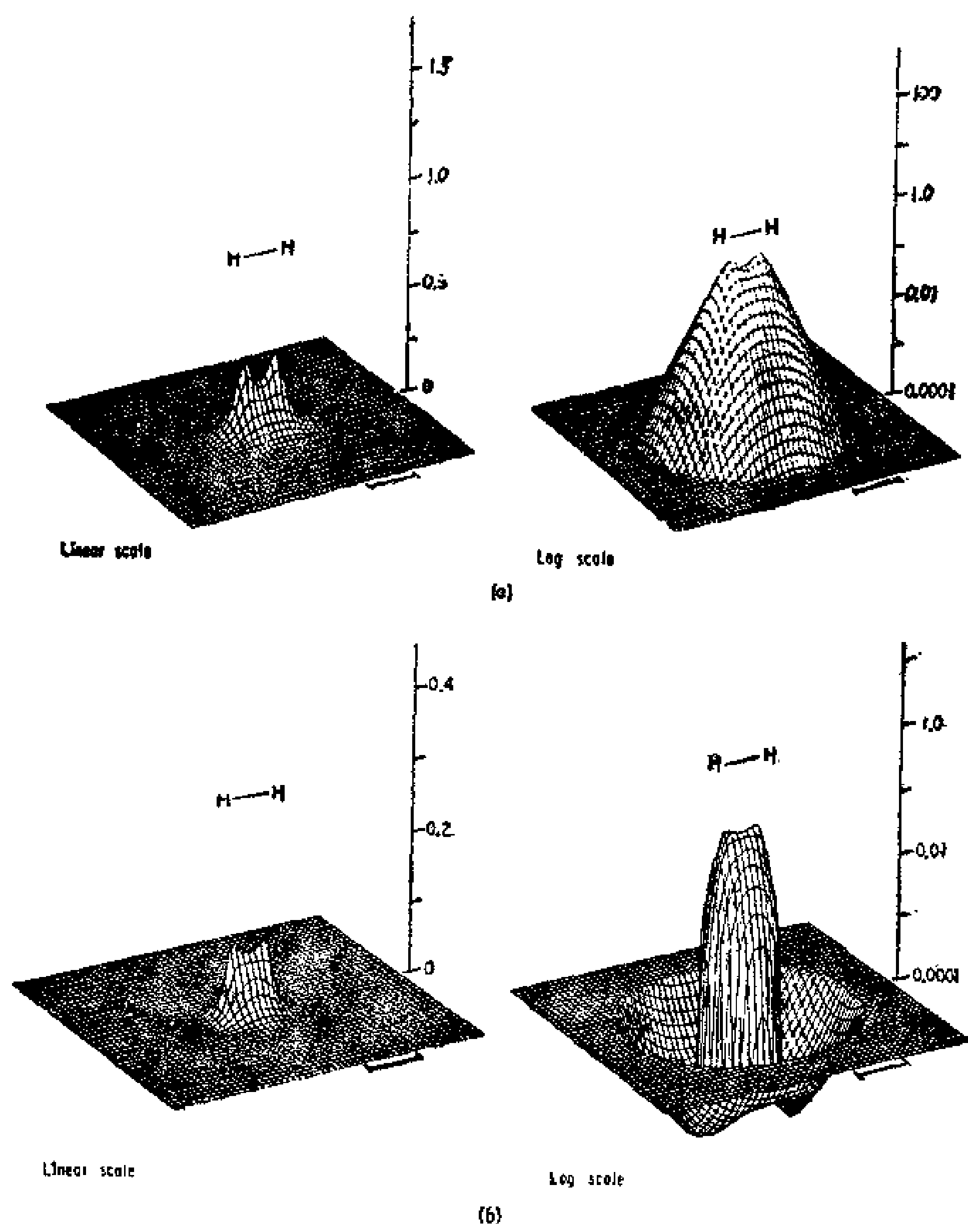


图 22.8 (a) H_2 中过核间轴的平面内的电子密度。垂直的轴表示电子密度，一个是线性坐标，另一个是对数坐标。(b) 电子密度差值图。这里从 H_2 的电子密度中减去了两个 H 原子的电子密度。因而这些图表明，作为 H—H 键形成的结果，电子密度是如何改变的。[经 Macmillan Rublishing Co., Inc. 同意从A. Streitwieser 和 P. H. Owens 的 *Orbital and Electron Density Diagrams* (C) 1973 *Macmillan* Publishing Co., Inc. 中复印。]

原子相比电子密度在核位置和两核之间是增加的。电子电荷从两核间区域以外的区域被移走，但是在线性图中几乎看不出这些区域里电子密度的减少。在 (ii) 的对数原子差值图中，这一效应就变得非常明显，所以它给出了在两个氢原子形成氢分子时电子电荷密度位移的醒目的图像。

刚才描写的结果得自理论化学家称为从头计算的方法．计算中出现的任何积分或参数值不用实验数据来求算．结果的得到，从一开始(*ab initio*)就纯粹是凭借量子力学理论．

22.8 价键方法

1927年，Heitler 和 London 给出了共价键的第一个定量理论．他们用来计算 H_2 能量的方法不同于我们前面描述的分子轨道理论．它是分子量子力学中现在称为价键方法的第一个例子．这个方法与有机化学中的经典结构理论密切相关，该理论设想是化学键把原子结合在一起构成分子的．更确切地说，原子贡献出一些它们的外层电子或价电子与其他原子形成键，从而分子是由原子实（那些已提供了价电子的原子）和这些原子实之间的键组成的．就 H_2 而言，每个原子提供一个价电子，而原子实是质子．

Heitler 和 London 选择的近似波函数是

$$\Psi_{VB}^{(1)}=1s_a(1)1s_b(2)+1s_a(2)1s_b(1) \tag{22.15}$$

他们用来得出这个选择的论点是有趣的．他们开始就设想两个氢原子各带有自身的电子，把电子(1)置于 a 核电子(2)置于 b 核的波函数是乘积 $\Psi=1s_a(1)1s_b(2)$．然后，他们指出，电子是不可辨粒子，因而波函数必须表达这个事实．假如把标号(1)和(2)交换一下，则函数 $\Psi_{VB}^{(1)}$ 不变，所以它对于电子的坐标是对称的．

在 H_2 分子中，两个电子具有相反自旋，按照 Pauli 原理它们可以处于波函数 $\Psi_{VB}^{(1)}$．当由 $\Psi_{VB}^{(1)}$ 计算能量时，势能曲线中出现一个深的最小值，它对应于 H_2 中电子配对的价键．在波函数 $\Psi_{VB}^{(1)}$ 中，两个电子没有像在式(22.14)的 $\Psi_{MO}^{(1)}$ 中那样堆积在同一个核上．反之，$\Psi_{VB}^{(1)}$ 在使电子离域方面效果不如 $\Psi_{MO}^{(1)}$．

22.9 同核双原子分子的分子轨道

VB 方法建立在这样的化学概念上，即从某种意义上说，原子存在于分子之中，分子结构可以用它的组分原子和原子间的键来解释．MO 方法抛弃了原子存在于分子之中的思想，而以排列在空间一定位置的裸露的正核为出发点．然后把所有的电子一个一个地加进核的电场．MO 理论在它对分子结构观察方面比较倾向于物理而不是化学．它不是把分子结构看作为由键相连起来的原子，而是看作为散布在一些正核的星星周围不同密度的电子云．

正像可以把原子中的电子分配到由量子数 n,l,m_l 表征的一定原子轨道，并占有符合 Pauli 原理的最低能级一样，分子中的电子也可以分配到一定的分子轨道，并且任何一个分子轨道最多只能容纳两个自旋反平行的电子．

分子轨道可以由原子轨道的线性组合(LCAO*)构成，就像式(22.13)所示．

$$\Psi=c_1(1s_a)+c_2(1s_b) \tag{22.16}$$

由于分子是圆柱形对称的，所以 c_1 必等于 $\pm c_2$．这样由 $1s$ 原子轨道形成的两个可能的分子轨道是（不包含归一化因子）

* 如在 Coulson 的《化合价》(*Valence*)(R. McWeeny, Oxford Univ. Press, 1979, p. 90)一书中强调的那样，用 LCAO 组成分子轨道中的原子轨道没有真实意义．我们只不过利用它们作为建造近似的分子单电子波函数(轨道)合适的结构单元．这就允许我们用把分子轨道打碎成更为熟悉的原子轨道方法来观察分子轨道．

$$1\sigma_g = 1s_a + 1s_b$$
$$1\sigma_u = 1s_a - 1s_b \qquad (22.17)$$

图 22.9 用图解形式表示出这些分子轨道。两个可能的分子轨道对核间轴线都是对称的，而对于此轴向的角动量都是零，$\lambda=0$，因此它们是 σ 轨道。第一个指定为 $1\sigma_g$ 轨道，称它为成键轨道，因为集中在核之间的电荷把原子键合在一起。第二个指定为 $1\sigma_u$ 轨道，

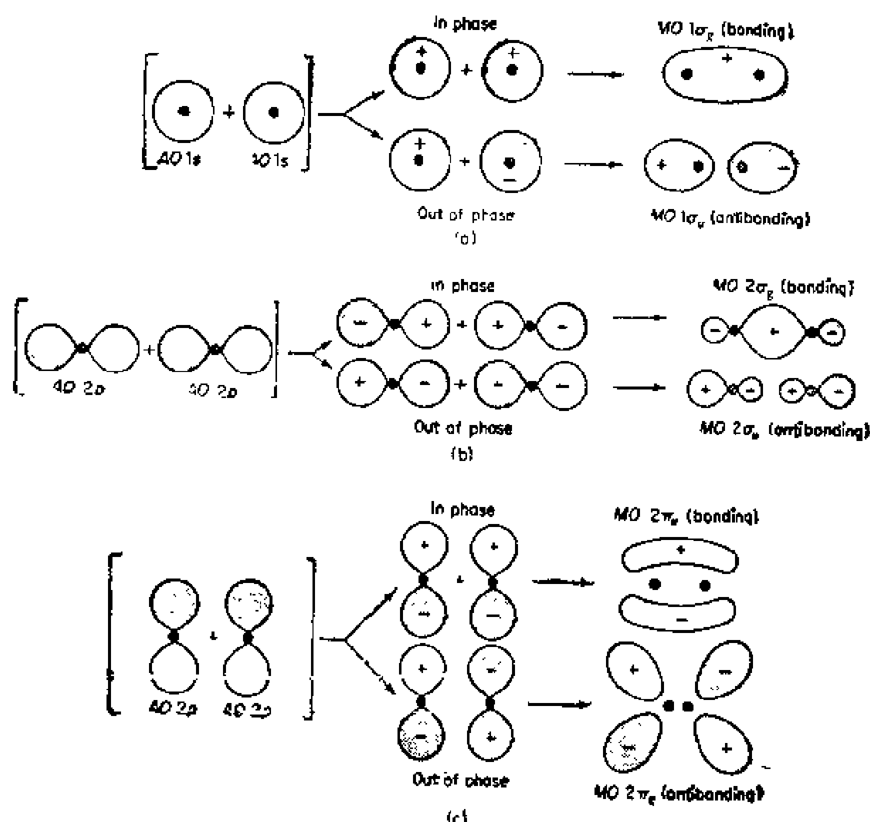


图 22.9　用原子轨道的线性组合形成分子轨道(MO-LCAO)。+和-符号表示轨道符号（位相），即单电子波函数的符号

称它为反键轨道，因为带正电荷的核之间只有非常少的屏蔽，所以对应于净的排斥作用。对 H_2 来说，两个电子进入 $1\sigma_g$ 轨道。其组态是$(1\sigma_g)^2$，它对应于 H 原子之间单个电子对的键。

我们所描述的分子轨道是那些适用于 H_2 的分子轨道，但我们可以对另外的同核双原子分子采用同样的描述。下一个可能的分子是具有 3 个电子的，其组态为$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$。这是 He_2^+。它有两个成键电子和一个反键电子，因此可指望有一个净的成键电子。事实上，在光谱上可观察到该分子，它的离解能为 290kJmol^{-1}。假如把两个氦原子连到一起，组态是$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$。因为额外的一个 $1\sigma_u$ 反键电子远远抵销了 He_2^+ 分子中的成键能，所以不存在带有两个成键电子和两个反键电子的稳定的 He_2 分子。

下一个较高的原子轨道是 $2s$，它们的 L. C. A. O 给出能再接纳 4 个电子的 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 分子轨道。如果我们把两个各具有 3 个电子的锂原子带到一起，就形成 Li_2 分子。于是



$$\mathrm{Li}[1s^2 2s^1] + \mathrm{Li}[1s^2 2s^1] \longrightarrow \mathrm{Li}_2[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2]$$

实际上，内部 k- 壳层电子的分子轨道不需要明白地指定，因为它们不再相互重叠。所以 Li_2 的组态可写成 $KK(2\sigma_g)^2$。该分子的离解能是 $110kJmol^{-1}$。图 22.10 中画出了 Li_2 的电子密度图。在 Li_2 中键是十分弱的，在 $2\sigma_g$ 成键轨道中电子的分布仍类似于两个单独的原子。相比之下，具有强键的 H_2 $1\sigma_g$ 轨道中的电子分布几乎是球形的（图 22.7）。

假设的具有 8 个电子的 Be_2 分子是不存在的，因为组态是没有净成键电子的 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$。

下一个原子轨道是图 22.9 所示的 $2p$ 轨道。它们是三个相互垂直，并有通过原点的节面的 p_x，p_y 和 p_z。由原子 p 轨道形成的最稳定的分子轨道是沿着核间轴线有最大重叠的轨道。图 22.9(b) 表示这个轨道。这个成键轨道和对应的反键轨道可以写成

$$3\sigma_g = 2p_{za} + 2p_{zb};\quad 3\sigma_u = 2p_{za} - 2p_{zb}$$

这些轨道和从原子的 s 轨道形成的轨道对核间轴线有相同的对称性；这样它们同样也有关于这个轴的零角动量，因此 $\lambda=0$，它们也是 σ 轨道。

如图 22.9(c) 所示，由 p_x 和 p_y 原子轨道形成的分子轨道有显著的不同形式。当把原子核连到一起，p_x 或 p_y 轨道的侧面相结合，导致两瓣电荷密度，一瓣在核间轴线的上面，一瓣在下面。这些轨道有一个单位的角动量，因此 $\lambda=1$，它们是 π 轨道。有两个成键轨道 π_u 和两个反键轨道 π_g。

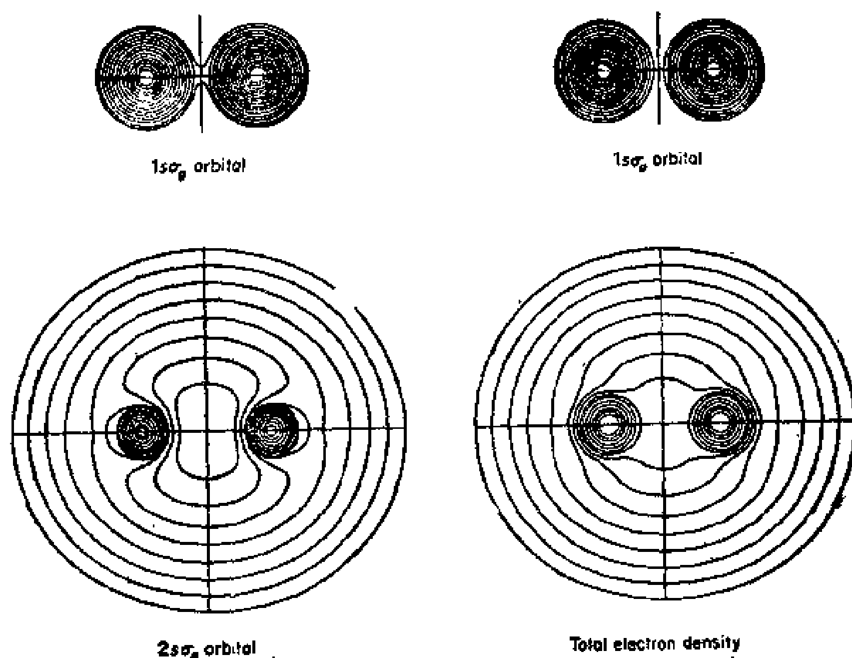


图 22.10 Li_2 分子单独轨道的电子密度和总电子密度的等值线图。相邻的等值线相差一个因子 2。最外层等值线电子密度为 4.12×10^{-10} 电子 $[pm]^{-3}$。核间距离实验值为 267.2pm。[A.C.Wahl, *Science* 151, 961(1966)。1966 年，*the* American Association为the Advancement of Science 取得版权。]

22.10 相关图

用联合原子的模型我们能够更好地理解分子轨道的相对能级。想象我们从两个处于

相同量子态的 H 原子着手（例如 $1s$ 态），然后把它们逐步挤在一起直到它们结合形成联合原子氦。对于这个想象的过程，我们必须假设忽略核间的排斥作用。这样，我们能使起始的氢原子的原子轨道与最后的氦原子中的原子轨道相联系。H_2 分子的分子轨道处于连接上述两极端的曲线上的某一地方，即在 H_2 的适当核间距处。

图 22.11 表示出这样的相关图。我们通常可以用考虑轨道的对称性来了解孤立的原子轨道是怎样和联合原子的那些轨道相关连。例如，假设把处于图 21.9(a)所示的 $1\sigma_u$ 轨道的核 A 和 B 挤到一起，产物是一个具有典型 p 形状的轨道，且联合原子的最低 p 轨道是氦的 $2p$ 轨道。在建立相关图的过程中不相交规则同样是有用的：当核间距变化时，具有相同对称性的轨道的两条曲线不能相交。例如，σ_g 绝不与 σ_g 相交，但是 σ_g 可以和 σ_u 相

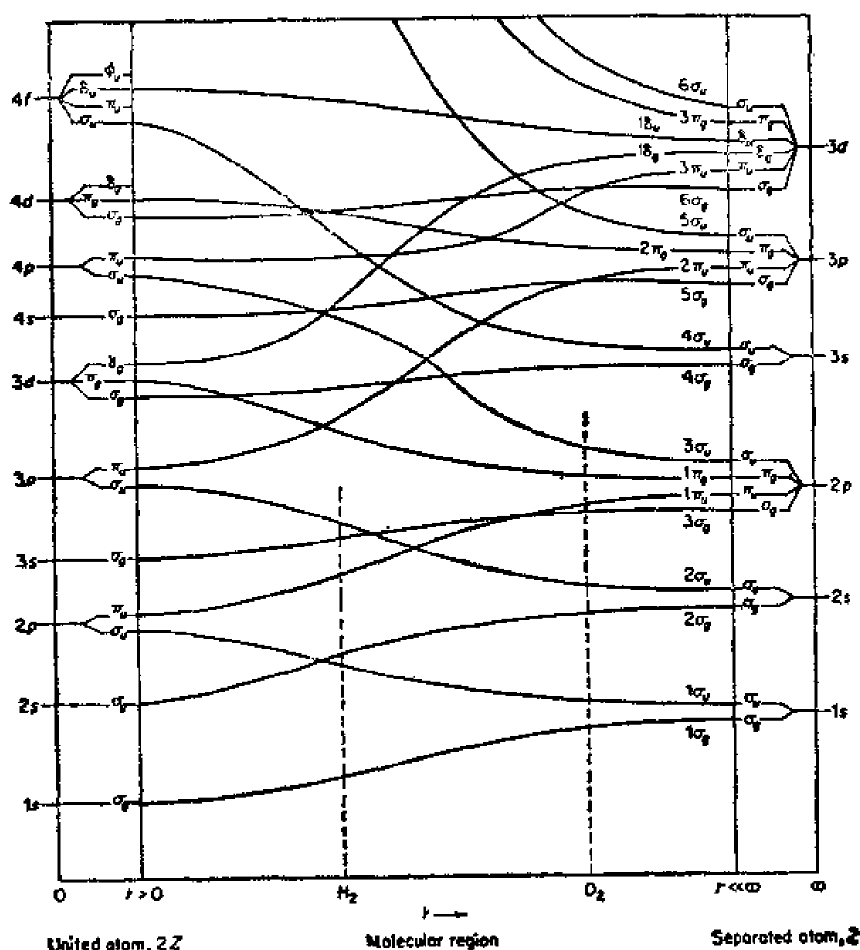


图 22.11 同核双原子分子相关图。表示分子轨道是如何由分离原子的原子轨道形成的，并如何与当核合并时形成的联合原子的原子轨道相互关联的

交。用检查相关图观察当原子靠在一起形成分子轨道时能量是上升还是下降，我们就可说出此轨道是成键的还是反键的。

现在只要把电子加到能级最低的那些可用的轨道中，就能得到其他同核双原子分子的组态。

N_2 的形成过程如下：



$$N[1s^2 2s^2 2p^3]+N[1s^2 2s^2 2p^3]\longrightarrow N_2[KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2]$$

由于有 6 个净的成键电子，可以说两个 N 之间有三重键．它们中一个是 σ 键，另两个是 π 键．

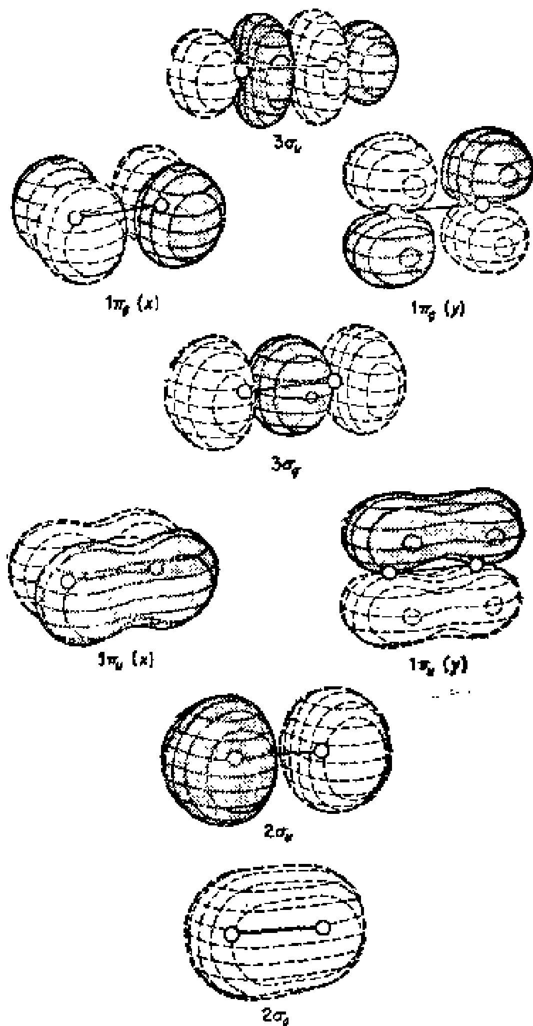


图 22.12　O_2 的基态价壳层分子轨道的等值线面

氧分子是一个有趣的例子：



$$O[1s^2 2s^2 2p^4] + O[1s^2 2s^2 2p^4] \longrightarrow$$



$$O_2[KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2]$$

图 22.12 画出了 O_2 的 MO 等值线．6 个 π 电子中 4 个分配到成键的 $1\pi_u$ 轨道，另外两个到反键的 $1\pi_g$．6个 σ 电子中 4 个分配到成键的 $2\sigma_g$ 和 $3\sigma_g$，而另外两个到反键的 $2\sigma_u$．这样，净成键电子数目是 4，它构成了包含一个 σ 键和一个 π 键的双键．[为什么 N_2 和 O_2 的 $1\pi_u$ 和 $3\sigma_g$ 次序是颠倒的？]

在 O_2 中，可容纳 4 个电子的 $1\pi_g$ 轨道仅仅是半充满的．因为电子间的静电排斥作用，所以最稳定状态的电子是按 $(2\pi_{xg})^1(2\pi_{yg})^1$ 分配的．因而，O_2 的总自旋 $S=1$，它的自旋多重性是 $2S+1=3$．氧的基态是 $^3\Sigma$．因为它的未配对电子的自旋，所以 O_2 是顺磁性的（23.8 节）．O_2 顺磁性的简单解释是分子轨道理论最初的成就之一．

在分子轨道方法中，闭壳层以外的所有电子都对分子的结合能作出贡献，并不特别强调共用电子对的键．在这种方法中，成键电子超过反键电子的数目决定成键的紧密程度，这一点可由表 22.1 的有关分子中看到．

表 22.1　同核双原子分子的基态

分子	电子组态	谱项符号	键级	D_e(eV)	R_e(pm)
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$	1	4.75	74.12
He_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$	0	—	—
Li_2	$KK(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$	1	1.14	267.3
Be_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$	0	—	—
B_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$	$^3\Sigma_g^-$	1	3.0	159
C_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$	$^1\Sigma_g^+$	2	6.24	124.3
N_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$	3	9.76	109.4
O_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	$^3\Sigma_g^-$	2	5.12	120.8
F_2	$KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	$^1\Sigma_g^-$	1	1.60	140.9

例 22.2　N_2^+ 比 N_2 不稳定，但 O_2^+ 比 O_2 更稳定（D_e 值分别是 8.86，9.90，6.77 和 5.21eV）．根据分

子轨道理论来解释.

电离 $N_2 \to N_2^+ + e$ 是从成键 $3\sigma_g$ 轨道上移走一个电子，但是 $O_2 \to O_2^+ + e$ 是从反键的 $1\pi_g$ 轨道中移走一个电子.

22.11 异核双原子分子

当双原子分子的两个核不相同时，分子中不再有对称中心，这样分子轨道中的 g-u 标记就不再应用了. 而对核间轴线的圆柱形对称性还保持着.因此 λ 仍是一个适合的量子数，分子轨道继续可标记为 σ, π, δ. 像同核双原子分子那样的相关图仍然可使用. 然而，现在分离原子的对应原子轨道具有不同的能级.

最简单的稳定又不带电荷的异核双原子分子是 LiH. 现在在两个最低的分子轨道中容纳有 4 个电子. 最低的 1σ 轨道相似于位置低的 Li 的 $1s$ 轨道. 然而，Li 的 $2s$ 和 $2p$ 原子轨道都可以参加成键. 像这样的情况，分子轨道可表示为 2σ 轨道，它是 H 的 $1s$ 轨道与 Li 的 $2s$ 和 $2p$ 轨道的线性组合.

$$2\sigma = c_1(1s_{\rm H}) + c_2(2s_{\rm Li}) + c_3(2p_{z,\rm Li})$$

LiH 的电子组态是 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$.

图 22.13 表示计算所得的 LiH 中的电子密度. 在 Li 核的区域有净的正电荷，在 H 核的区域有净的负电荷. 电荷分布十分接近于 $\rm Li^+H^-$ 的结构，但是我们可以看到在两核之间电子密度有一些增加.

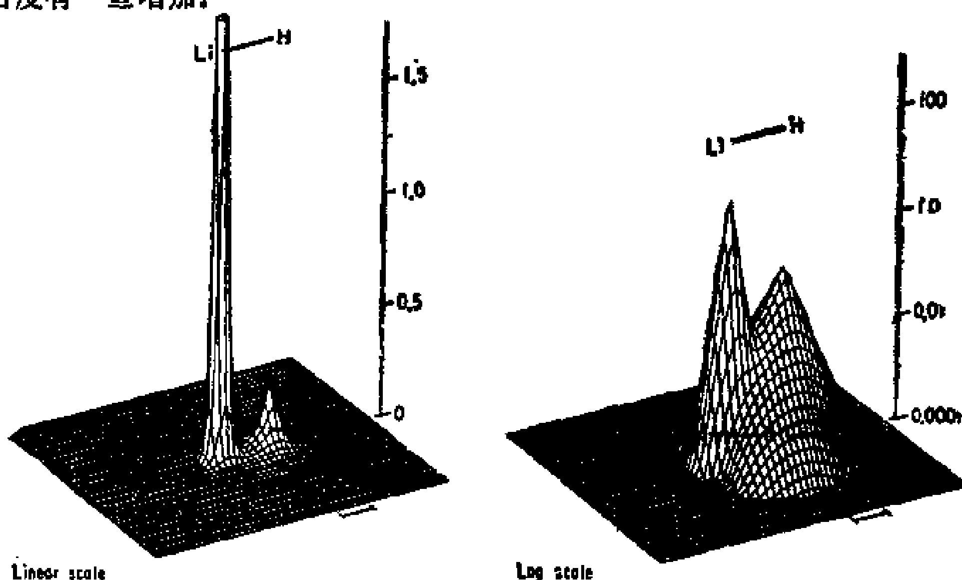


图 22.13 LiH 在其核平面中的电子密度.[经 Macmillan Publishing Co.,Inc. 同意从 A. Streitwieser 和 P. H. Owens. Orbital *and Electron Density Diagrams* © 1973 *Macmillan Publishing Co., Inc.* 中复制]

22.12 电负性

Pauling 定义电负性作为"分子中原子吸引电子的能力".之所以强调分子中的原子为

了表明电负性是键的性质，而不是孤立原子的性质．因而，Pauling 在设计电负性的数量标度时，是把它建立在键能基础上的．他定义 $\Delta(A-B)$ 为键 A—B 的能量与键 A—A 和 B—B 能量的几何平均值的差，

$$\Delta(A-B)=D(A-B)-[D(A-A)D(B-B)]^{1/2}$$

已经知道，$\Delta(A-B)$ 的量是随着 A 和 B 之间电负性差值而增加的．这个数据符合经验表达式，

$$\Delta(A-B)=125(X_A-X_B)^2 \tag{22.18}$$

式中 X_A-X_B 是电负性的差，$\Delta(A-B)$ 以千焦尔为单位．125 是使电负性标度有一个方便的数值范围的任意因子．注意 Pauling 电负性具有量纲（能量/摩尔）$^{1/2}$．

Mulliken 定义电负性 X_j^* 作为原子的性质，是原子的电离能和电子亲合势的平均值，

$$X_j^*=(I_j+A_j)/2 \tag{22.19}$$

例如，对于 Cl，$I_j=1259\text{kJmol}^{-1}$，$A_j=349\text{kJmol}^{-1}$，则 $X_j^*=804\text{kJmol}^{-1}$．由于 X_j^* 具有每摩尔的能量的量纲，所以它不能变换到 X_j 的 Pauling 标度．

表 22.2 给出了 Pauling 标度电负性的一览表．已经发现这些数值与化学键的许多种系统数据相关连——例如，核四极偶合常数，核磁共振研究中的逆磁的质子屏蔽，以及在有金属配位体的分子中的荷移光谱频率．由 Hannay 和 Smyth 得出的联系键的离子特性和电负性差异的经验方程为：

$$\%离子特性=16(X_A-X_B)+3.5(X_A-X_B)^2 \tag{22.20}$$

表 22.2 由热化学数据确定的 Pauling 标度的平均电负性

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.5	3.0	3.4	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
K	Ca	—	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	—	2.0	2.2	2.5	3.0
Rb	Sr	—	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	—	2.0	2.1	2.2	2.7

例 22.3 估计 ICl 中键的相对离子特性 FIC．假如 MO-L．C．A．O．表示为 $\Psi=\Psi_{\text{I}}+\lambda\Psi_{\text{Cl}}$，估计 λ．

由式(22.20)得 $FIC=0.16(3.2-2.7)+0.035(3.2-2.7)^2=0.089$．归一化的 $\Psi=N(\Psi_{\text{I}}+\lambda\Psi_{\text{Cl}})$．电子几率密度对整个空间积分是 $\int\Psi^2d\tau=1=N^2(1+2\lambda S+\lambda^2)$，式中 S 是重叠积分．电荷从 I 向 Cl 的转移正比于 λ^2-1，因此

$$FIC=\frac{\lambda^2-1}{1+2\lambda S+\lambda^2}$$

我们没有确切的 S 值，但可假设 $S=0.5$，由此 $FIC=(\lambda^2-1)/(1+\lambda+\lambda^2)=0.089$，即 $\lambda=1.14$，且 $\Psi=\Psi_{\text{I}}+1.14\Psi_{\text{Cl}}$．

22.13 离子键

便于理解的最简类型的分子是由两个原子形成的，其中一个是强电正性的（低的电离势），另一个是强电负性的（高的电子亲合势），例如钠和氯。在晶体氯化钠中，人们不应该说 NaCl 分子，因为稳定的排列是 Na^+ 和 Cl^- 离子的三维晶体结构。然而在蒸气中，NaCl 分子可以被研究，在那里键合主要是由于 Na^+ 和 Cl^- 离子之间的静电吸引作用。

用一般的 MO-L. C. A. O. 方法可以处理这样的离子分子，但是用简单的电的模型可以更容易地描述离子键。分别带电荷 Q_1 和 Q_2，且核间距为 R 的两个离子在适中的间隔距离时，相互间的吸引力可用库仑力 $Q_1Q_2/4\pi\epsilon_0R^2$ 或势能 $U=-Q_1Q_2/4\pi\epsilon_0R$ 来表示。如果使离子聚集得如此之近以致它们的电子云开始重叠，则被屏蔽的核的净正电荷之间的相互排斥作用变得明显。Born 和 Mager 建议排斥势具有形式为 be^{-aR}，这里 a 和 b 是常数。因而，离子对净的势能是

$$U=\frac{-Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0R}+be^{-aR} \tag{22.21}$$

图 22.14 中画出了 NaCl 的这个函数。势能的零值在 Na^+ 和 Cl^- 间隔为无限远的距离处。曲线中最小值代表分子的稳定核间距。然而，注意在大的间距处，Na+Cl 是比 Na^++Cl^- 更稳定的体系，从而 NaCl 分子离解成原子而不是离子。

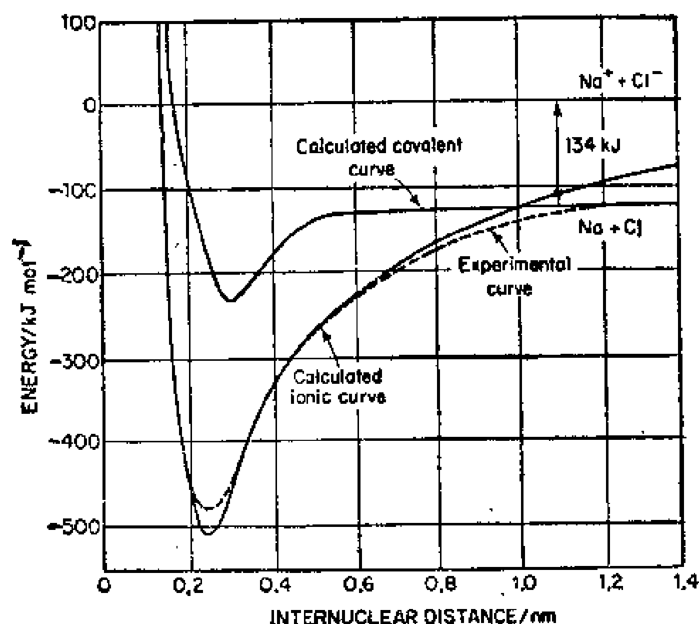


图 22.14 NaCl 的势能作为核间距的函数。离子曲线是由式(22.21)计算而得。注意长程离子相互作用

表 22.3 中收集了碱金属卤化物分子的一些实验性质。在这些分子中的化学键不再是单纯离子性的。尤其较小的正离子倾向于改变较大的负离子的电子电荷分布。这个极化效应将增加两个核之间区域的电子密度。

表 22.3　气相碱金属卤化物分子的实验性质

分　子	平衡核间距 R_e(pm)	基频振动 (cm^{-1})	偶极距 (10^{-30}cm)	离解能 D_e ($kJmol^{-1}$)
LiF	156.4	910.34	21.11	577
LiCl	202.1	641	23.80	469
LiBr	217.0	563	24.26	423
LiI	239.2	498	20.9	351
NaF	192.6	536.1	27.22	477
$Na^{35}Cl$	236.1	364.6	30.05	406
$Na^{79}Br$	250.2	298.5	30.44	360
NaI	271.1	259.2	30.83	331
KF	217.2	426.0	28.68	490
$K^{35}Cl$	266.7	279.8	34.28	423
KI	304.8	186.53	36.88	335
RbF	227.0	373.3	28.53	485
CsI	331.5	119.20	40.4	343

例 22.4　假设分子有单纯的离子键，计算 $Na^{35}Cl \to Na + {}^{35}Cl$ 的离解能 D_e。基本振动频率 $\nu = 1.093\times10^{13}$Hz，$R_e = 236.1$pm。Na 的电离能 $I = 5.138$eV，Cl 的电子亲合势 $A = 3.613$eV。

我们必须计算算式(22.21)中常数 b 和 a，应用条件：在 $R = R_e$ 处$(dU/dR) = 0$，在势能曲线中振动的力常数是 $\kappa = d^2U/dR^2$。于是

$$dU/dR = -abe^{-aR_e} + e^2/4\pi\epsilon_0 R_e^2 = 0 \tag{A}$$

$$d^2U/dR^2 = a^2be^{-aR_e} - 2e^2/4\pi\epsilon_0 R_e^3 = \kappa \tag{B}$$

由(A)得

$$b = (e^2/4\pi\epsilon_0 a R_e^2)e^{aR_e} \tag{C}$$

由(C)和(B)得

$$(e^2/4\pi\epsilon_0 R_e^3)(aR_e - 2) = \kappa \tag{D}$$

由 $\nu_e = (1/2\pi)(K/\mu)^{1/2}$ 可求κ，式中 μ 是折合质量 2.303×10^{-26}kg，于是 $\kappa = 1.085\times10^2$Jm^{-2}。由(D)得 $a = 3.47\times10^{10}$m^{-1}。然后由(A)得 $b = 4.325\times10^{-16}$J。现在，

$$\begin{aligned} D_e &= -be^{-aR_e} + e^2/4\pi\epsilon_0 R_e - I + A \\ &= (-1.19\times10^{-19}\text{J}) + (9.77\times10^{-19}\text{J}) - (2.44\times10^{-19}\text{J}) \\ &= 6.14\times10^{-19}\text{J 分子}^{-1} \end{aligned}$$

或

$D_e = 370$kJmol^{-1}

实验值是 406kJmol^{-1}，偏差的大部分是由于 Na—Cl 键中存在一小部分共价成分所引起的。

22.14 多原子分子——例如H_2O

用非定域的分子轨道原则上可描述多原子分子，就是把核放在固定的位置，并且将电子灌入排列好的正电荷中。然而，实际上这样的处理忽视了关子在分子中成对电子形成定域键的化学知识。例如水分子，$2H+O=H_2O$ 的 ΔH_{298} 是 $916kJmol^{-1}$，它仅仅比氢氧自由基值的两倍多10%，对于氢氧自由基 $H+O=OH$，ΔH_{298} 是 $416kJmol^{-1}$。很明显，H_2O 的结构可以描写成是两个类似于 O—H 中单键的 O—H 键。用化学键可以很有效地讨论多原子分子的结构和性质，除非从化学迹象中已知电子是离域的，像芳香族碳的化合物那样。甚至不在共价键中配对的电子常常定域成"孤对电子"，它们在决定分子结构时同样起重要的作用。

引入键轨道或定域分子轨道可以保持化学键的优点。例如，在水分子中，作为一级近似参加成键的原子轨道是两个氢的 $1s$ 轨道以及氧的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道。由于氧的 $2p_z$ 轨道在 xy 平面上有节点，所以它不能对成键作出贡献；而氧的 $2s$ 轨道处于很低的能量位置，在这个模型里是不用来成键的。由 O 和 H 提供的原子轨道有最大重叠的结构是稳定结构。我们不是用所有 4 个原子轨道的线性组合产生分子轨道，而是使它们成对地结合形成两个定域的分子轨道，它们分别对应于两个 O—H 键。

$$\Psi_1=1s(H_a)+2p_x(O)$$
$$\Psi_2=1s(H_b)+2p_y(O)$$

图 22.15 以图解形式表示这些分子轨道的形成。

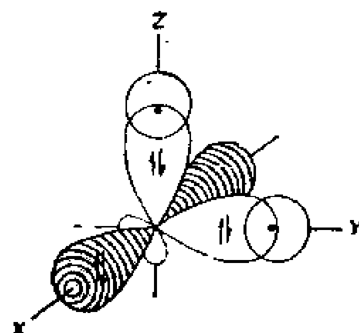


图 22.15 用 O 的 $2p$ 轨道和 H 的 $1s$ 轨道重叠形成 H_2O 的分子轨道

轨道Ψ_1 和 Ψ_2 的一个重要性质是它们相互正交，即$\int\Psi_1\Psi_2d\tau=0$。因为 Ψ_1 和 Ψ_2 正交，各自对分子的电子密度独立地作出贡献。这样，像 Ψ_1 和 Ψ_2 那种正交键轨道的分子轨道，适合于在数学上表示用化学键对分子结构的描述。分子轨道中应容纳氢的 2 个电子和氧的 4 个电子。Ψ_1 和 Ψ_2 轨道里各可放置一对自旋相反的电子，第三对电子放置在氧的 $2p_z$ 空轨道中，是一对典型的孤对电子。

观察到的 H_2O 中价键的角度不是用上面轨道预测的 90°，而是 104.5°。可以认为差别部分地是由键的极性引起的：电子被拉向氧，氢原子上余下的正电荷使它们相互排斥。在 H_2S 中，键的极性较小，键角是 92°。注意这种用分子轨道外形来解释定向价键的直截了当的格式。即使其解释是根据我们对分子实验外形的预先知识，但详细的量子力学计算证实了这种简单模型的结论。可应用更加完善的分子轨道代替 Ψ_1 和 Ψ_2，并用变分法推得它们的可调节参数。

图 22.16 显示了 H_2O 中电子密度的这种从头算的量子力学计算结果，分子处于 xz 平面*。从这种量子力学计算中，现在得到小分子的能量，电子密度和其他物理性质的可靠值是可能的，所谓小分子是指像 H_2O 这样轻质量的分子。

* 原稿是 xy 平面，有错，应是 xz 平面。——译者注

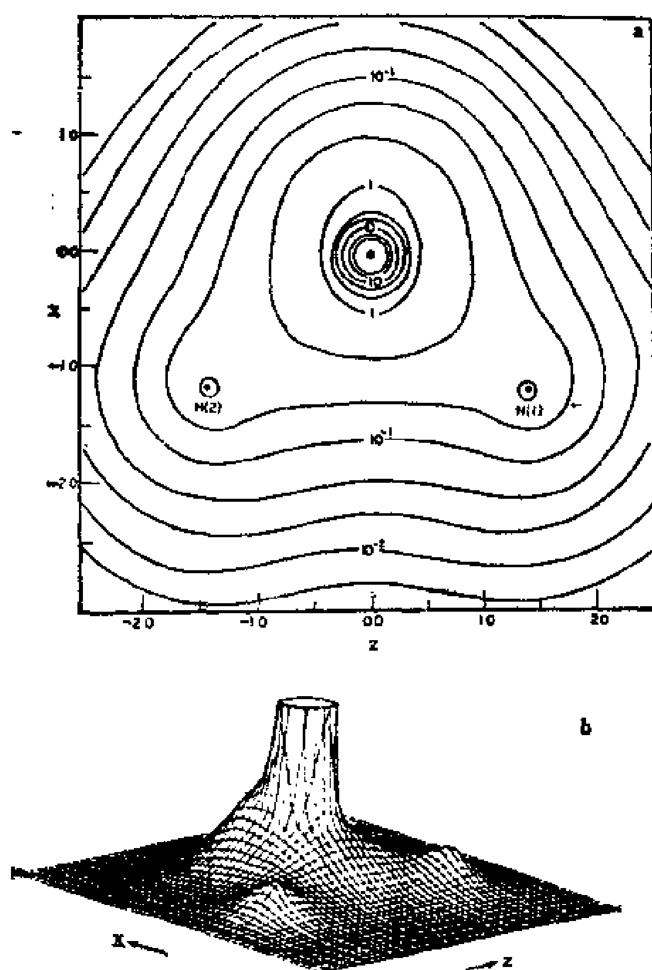
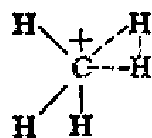


图 22.16 (a) 在分子(xz)平面里水的基态的总电子密度 ρ，单位是每 a_0^3 中电子数．中心大的实心点代表在 $(x,y,z)=(0,0,0)$ 处的氧核($\rho\approx300$)，较小的圆代表质子 ($\rho\approx0.5$)．密度梯度是每条等值线($0.1/a_0^3$)．沿轴的距离以 a_0 为单位．(b)是(a)中所示电子密度的三维图．沿垂直于分子(xz)平面的轴向画出其密度．观察者位于从 HOH 角的平分线按顺时针转 45° 且高于平面 15° 的方向．〔这些图是由T. H. Dunning 根据S. Aung, R. M. Pitzer 和 S.I. Chan 的计算制作的，*J. Chem. Phys.* 49, 2071(1968).取自 Felix Franks 编 *Water, A Comprehensive Treatise*, Vol. 1, (New York: *Plenum Press*, 1972) 中 C. W. Kern, 和 M. Karplus, "The Water Molecule" 一文.〕

注意图 22.16 中出现在氧核后面的相当大的电子电荷密度（远离键的）．这个分布表明，容纳"2s"孤对电子的分子轨道不是像上面粗糙的模型中讨论的那样呈球形对称．这样的电子密度在形成氢键时是重要的，因为电子富有的部位可以与另一个水分子中缺电子的氢原子相互作用．

22.15 分子几何构型的计算

计算技术和计算机速度方面的进步极大地推广了小分子分子轨道计算的范围。往往可以计算许多分子的几何构型，包括核间距离和键角，并且有与实验测量相同的精度。表 22.4 中给出了一些实例。



甚至还可能计算那些在实验上还未确定的分子结构。例如，在质谱

表 22.4 小分子分子结构的理论计算和实验测量比较[a]

分子	点群[b]	参数	R_e(pm)和<(°)	
			MO理论[c]	光谱[d]
LiH	$C_{\infty v}$	r(LiH)	164.3	159.6
CH_3	$C_{\infty v}$	r(CH)	112.6	112.0
CH_2	C_{2v}	r(CH)	108.0	107.8
		<(HCH)	131.8	136
CH_3	D_{3h}	r(CH)	108.1	107.9
CH_4	T_d	r(CH)	109.1	109.2
NH	$C_{\infty v}$	r(NH)	104.4	103.6
NH_2	C_{2v}	r(NH)	103.1	102.4
		<(HNH)	103.2	103.3
NH_3	C_{3v}	r(NH)	101.7	101.2
		<(HNH)	106.2	106.7
OH	$C_{\infty v}$	r(OH)	98.1	97.0
OH_2	C_{2v}	r(OH)	96.7	95.8
		<(HOH)	104.3	104.5
FH	$C_{\infty v}$	r(FH)	93.2	91.7
C_2H_2	$D_{\infty h}$	r(CC)	120.6	120.3
		r(CH)	106.6	106.1
C_2H_4	D_{2h}	r(CC)	133.4	133.9
		r(CH)	108.6	108.5
		<(HCH)	116.4	117.8
HCN	$C_{\infty v}$	r(CN)	115.8	115.3
		r(CH)	106.7	106.5
HNC	$C_{\infty v}$	r(CN)	117.4	117.2
		r(NH)	100.0	98.6
CH_3NH_2	C_s	r(CN)	146.6	147.1
		<(HNO)	109.5	110.3
H_2CO	C_{2v}	r(CO)	121.0	120.8
		r(CH)	110.4	111.6
		<(HCH)	116.0	116.5
CH_3OH	C_s	r(CO)	142.1	142.1
		r(OH)	96.7	96.3
N_2H_4	C_2	r(NH)	144.0	144.7
		ω(H_aNNH_b)	90.9	88.9
O_2	$D_{\infty h}$	r(OO)	122.1	120.8

a D. J. De Frees, K. Raghavachari, H. B. Schlegel, and J. A. Pople [Carnegie-Mellon University, 1982].

b 见 25 章；点群指定分子的外形。

c 是包括电子相关效应的现代分子轨道计算的典型结果，它们都是用相同方法得到的。

d 光谱结果的精度是：大部分理论值都落在实验范围内。

的离子束中出现许多不同的正离子，用电子衍射法测定它们的结构是困难的。一个实例是 CH_5^+ 的结构，计算表明它有两个电子形成不寻常的三中心键；我们可以深信，假如在实验上研究此化合物时，它将会有这个被预测的结构。

22.16 非定域分子轨道——苯

分子中电子实际上并不总是定域在两个原子核之间。在共轭的和芳香族的碳氢化合物中有离域作用的重要例子。就苯来说，碳的原子轨道首先形成三角形的 sp^2 杂化轨道，然后和氢结合在一起。这些定域的 σ 轨道如图 22.17 所示，是处于同一平面的。原子的 p 轨道向平面上和下伸展它的波瓣 [图 22.17(b)]，并且当它们重叠时，它们形成离域的分子轨道，处在环平面的上面和下面。这些轨道容纳 6 个流动的电子。图 22.17(c) 表示出具有最低能级的 3 个 π 轨道的外形。

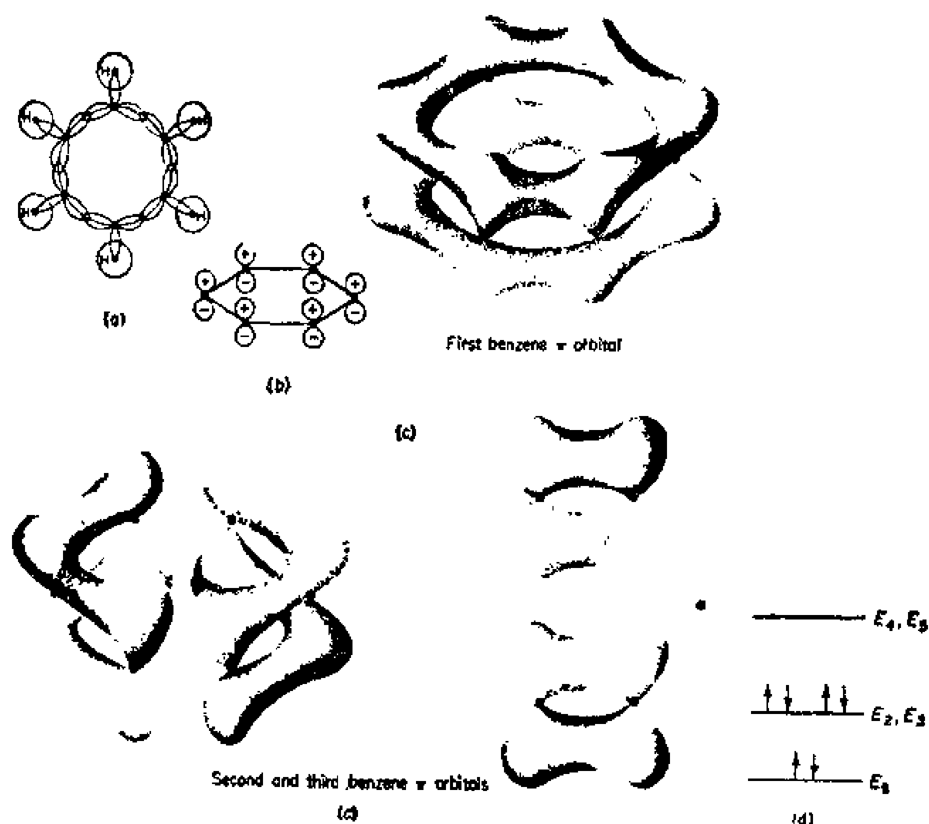


图 22.17 苯的分子轨道：(a) sp^2 轨道的重叠；(b) 重叠给出 π 轨道的 p_z 轨道；(c) 三个最低 π 轨道

我们可以把苯的 π 分子轨道写成 6 个原子 p 轨道的线性组合：

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 + c_5\Psi_5 + c_6\Psi_6 \tag{22.22}$$

此波函数表达了这样的事实，就是 π 电子可以在整个苯环上运动。我们用变分系数 c_1, c_2 等计算基态能量，直到找得给出最低能量的函数 Ψ。这个方法就像 22.6 节对 H_2^+ 使用的那样，只是现在 Ψ 中有 6 项而不是原来的 2 项。这样，对应于式(22.8)的方程是

$$\begin{vmatrix} H_{11}-S_{11}E & H_{21}-S_{21}E & \cdots & H_{61}-S_{61}E \\ H_{12}-S_{12}E & H_{22}-S_{22}E & \cdots & H_{62}-S_{62}E \\ H_{13}-S_{13}E & H_{23}-S_{23}E & \cdots & H_{63}-S_{63}E \\ H_{14}-S_{14}E & H_{24}-S_{24}E & \cdots & H_{64}-S_{64}E \\ H_{15}-S_{15}E & H_{25}-S_{25}E & \cdots & H_{65}-S_{65}E \\ H_{16}-S_{16}E & H_{26}-S_{26}E & \cdots & H_{66}-S_{66}E \end{vmatrix}=0 \qquad (22.23)$$

当展开时，久期方程(22.23)是 E 的六次方程，因而有六个根。

因为计算久期方程中积分存在困难，有机化学家采用了一种由 E. Hückel 发展的近似处理*。其近似如下：

1. $H_{jj}=\alpha$，对于所有 j 的库仑积分；
2. $H_{jk}=\beta$，对于 $j\neq k$ 且原于是邻接着的共振积分；
3. $H_{jk}=0$，对于 $j\neq k$ 且原于是不邻接着的共振积分；
4. $S_{jj}=1$；
5. $S_{jk}=0$，对于 $j\neq k$。

利用这些近似极大地简化了久期方程，它变成

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0$$

这个六次方程的根是

$E_1=\alpha+2\beta$，$E_{2,3}=\alpha+\beta$（二重的），$E_{4,5}=\alpha-\beta$（二重的），$E_6=\alpha-2\beta$。由于 α 和 β 是负值，给出的根是按能量增加的次序排列。当将 E 的值代回线性方程组，就能写出系数 c_j，这样就得到了分子轨道明显的表达式。

最低能量的 MO 是

$$\Psi_A=\Psi_1+\Psi_2+\Psi_3+\Psi_4+\Psi_5+\Psi_6$$

图 22.17(c)示出这个能容纳两个自旋反平行的电子的轨道。两个次低的分子轨道 Ψ_B 和 Ψ'_B 共容纳 4 个电子。苯的 6 个 π 电子占据了这 3 个低能量的轨道，因此可用此理论解释预期的结构稳定性。总能量是 $E=2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)=6\alpha+8\beta$。假如苯的结构包括 3 个定域单键和 3 个定域双键，基态中 6 个 π 电子的能量将是 $6(\alpha+\beta)=6\alpha+6\beta$。因而由于电子离域引起的能量降低是 -2β，往往把这个值称为*共振能*。

将 Hückel 理论应用于有机化合物，人们并不设法用从头计算求积分的值，而代之以用理论表达式拟合实验数据来得到积分值。例如，从热力学数据得到苯的共振能是 150kJ。（这是苯的生成热的实验值 ΔU_0 与由 6 个 C—H，6 个 C—C 和 3 个 C=C 键计算而得的 ΔU_0 之差。）这样 β 的经验值是 -75kJmol^{-1}。已知 β，我们能给出苯中不同的 π 电子轨道所具有的能级，如图 22.17(c)所示。

---

* 见 W. M. Flygare *Molecular Structure and Dynamics* (Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, Inc., 1978), p. 372.

22.17 光电子谱

光电子谱技术提供了关于分子轨道中电子能级的直接实验信息。应用短波长的紫外辐射和长波X长射线从分子中击出电子。这个过程称为光致电离：$A+h\nu \to A^{+}+e$。分子吸收光子的能量$h\nu$提供电离能I_j，并且多余的能量表现为电子的动能ϵ_k：

$$I_j = h\nu - \epsilon_k \tag{22.24}$$

由于从所用辐射的频率可知道$h\nu$，因而动能的测量告诉我们从分子特定能级中释放一个电子需要的能量I_j。应用各种分析发射电子速度的仪器可以测量ϵ_k的值。[为什么离子的动能ϵ_k可以从式(22.24)中省掉？]

在分子轨道近似有效的范围内，我们可以认为发射电子来自分子中某些确定的分子轨道。利用由T. Koopmans (1934) 导出的定理，作为一个令人满意的近似，电离能I_j等于分子轨道的能量$-\epsilon_j$。

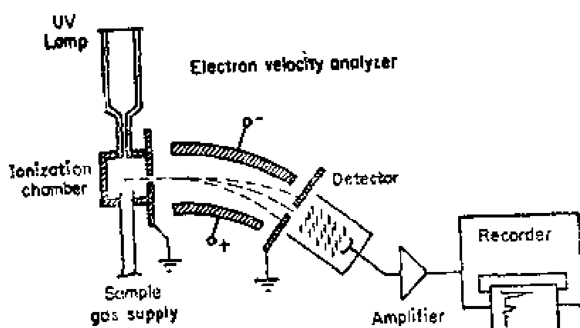


图 22.18 光电子谱仪的示意图

$$I_j = -\epsilon_j \tag{22.25}$$

光电子谱仪中分子I_j的测量给出分子中电子能级的数值，它可以直接与量子力学分子轨道的计算进行比较。

图22.18表示光电子谱仪的示意图。类似的方法同样可以应用于固体。氦放电灯是方便的光源，它的主要输出是原子中从$P(1s2p)\to S(1s^2)$的跃迁在波长$\lambda=58.4$nm处的锐谱线（光子能量21.1eV）。从He^+输出的在30.3nm处（40.8eV）的谱线同样是有用的。光电子分析器的分辨率在紫外工作区约为0.1eV，在X射线区约为1eV。

图22.19中N_2^+的谱图是光电子谱的一个实例。光电子谱的谱带对应于表22.1所列N_2的分子轨道。谱带结构是由于N_2^+中不同的振动能级引起的，振动能级激发发生在电子被击出时：$N_2 \to N_2^+ + e$。正离子的键距通常不同于中性分子的键距，电离时键长的突变导致离子中振动能级的激发。对于具有不同振动能量的离子，其电离能将略有差别。

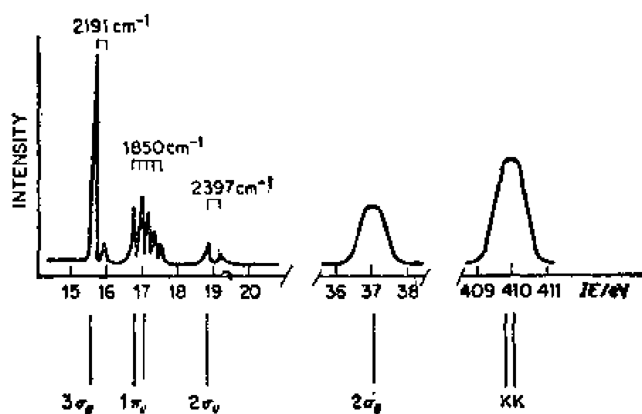


图 22.19 被He的58.4nm辐射激发的N_2光电子能谱 [H. Bock and P. D. Mollère, *J. Chem. Educ.* 51, 506(1974)]

我们回顾N_2分子组态是$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$*。从充满的轨道$1\pi_u^4$和$3\sigma_g^2$的电离对于每个轨道给出两个谱带，因为电离出电子的自旋可以平行或反平行于在轨道中未配对电子的自旋。

* 原稿有错，已作改正。——译者注

习 题

1. Na 的电离能 I 是 5.08eV，Cl 的电子亲合势 A 是 3.82eV．试问在什么距离时，NaCl 的离子态势能曲线将与共价态相交？对具有 $I=4.34$ 和 $A=3.37$eV 的 KBr 该在什么距离？
2. H_2 的离解能是 $D_0=4.46$eV，零点能为 $\frac{1}{2}h\nu_0=0.26$eV．计算 H_2, D_2, HD 和 T_2 的 D_0 及 D_e．
3. 证明式(22.10)中的波函数 Ψ_g 和 Ψ_u 是正交的．
4. 指出下列分子中哪一个将是 (a) 比它们的正离子$(AB)^+$不稳定；(b) 比它们的负离子$(AB)^-$不稳定：N_2, O_2, NO, CO, CN, C_2 和 F_2．
5. 对应于同核双原子分子的图 22.11，画出周期表第一行原子间的异核双原子分子的相关图．然后，写出 BeO, OH, NH, CO, CN 和 LiN 里电子在分子轨道中可能的分配．
6. 根据图 22.11，讨论 Na_2, P_2, S_2 中的成键．试与表 22.2* 中的第二行那些分子比较，预计第三行分子中键的强度将如何．为什么？其实际的 D_e 分别 0.73, 5.03, 4.4eV．
7. 由式(22.10)中函数 Ψ_g 和 Ψ_u，可以计算得重叠积分为 $S=e^{-R/a_0}(1+R/a_0+R^2/3a_0^2)$，式中 $a_0=52.9$pm．画出 S 对 R 的草图，并分别写出在 H_2^+ 和 H_2 的 R_e 处的 S 值．
8. 从图 22.2 中 H_2^+ 的势能曲线，计算在能量最小值处 $R_e=106$pm 时分子的电子动能．［提示：记住 virial 定理．参考关于 H_2 分子的图 22.6．H_2 在 $R=106$pm 处的电子平均动能与 H_2^+ 在此距离的电子平均动能比较结果怎样？并加以说明．
9. Mulliken 定义电负性标度为 $(EN)=(I+A)/2$，式中 I 是电离能，A 是原子的电子亲合势．对于 F, Cl, Br, I, I 的值分别是 17.42, 12.97, 11.81 和 10.44eV，A 的值分别是 3.48, 3.61, 3.40 和 3.11eV．计算这些元素的 Mulliken 的(EN)，并把它们与 Pauling 标度的值比较．
10. 对于双原子分子势能的 Morse 函数是 $U=D_e[1-e^{-\beta(r-r_0)}]^2$．从力常数 κ 是势能曲线在 $r=r_0$ 处的曲率$(\partial^2U/\partial r^2)$的事实，推导 $\beta=\pi\nu(2\mu/D_e)^{1/2}$．
11. 将 22.16 节 Huckei 理论应用于烯丙基 $CH_2=CH-CH_2$—的 π 键，从 MO，$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2+c_3\Psi_3$ 着手，其中 2 是分子中心碳原子．证明 $E=[(c_1^2+c_2^2+c_3^2)\alpha+2(c_1c_2+c_2c_3)\beta][c_1^2+c_2^2+c_3^2+2(c_1c_2+c_2c_3)S]^{-1}$，式中 $\alpha=H_{jj}$，$\beta=H_{jk}$．
12. 从表 6.4 中的键焓，计算在 HF, HCl, HBr 和 HI 中原子电负性的差别，并且与根据电负性 (H) = 2.1 得到的表 22.2 中的值比较．
13. 由电子在分子轨道中的分配可构成双原子分子的谱项符号，其方法类似于 21.12 节中给出的对于原子的方法．于是由 λ_i 的矢量和给出 Λ，具有 $\Lambda=0,1,2\cdots$的状态分别是 $\Sigma,\Pi,\Delta\cdots$状态的多重性 $2S+1$ 是左上标，这里 S 是未配对电子的自旋数目．对同核双原子分子的 g,u 对称性是右下标．根据这个基础解释表 22.1 中基态的谱项符号．
14. 把苯分子看成边长为 350pm 的二维方盒．将 6 个 π 电子分配到最低可进入的能级．计算能使电子上升到第一激发态的辐射的波长．把此结果与 22.6 节中 Hückel 理论得到的值加以比较．
15. 当加热相应的蒸气时，Na_2 和 B_2 分子离解成原子．假如自旋角动量必须守恒，那末形成的 Na 和 B 原子允许的自旋状态是什么？是否所有原子都将处于它们的基态？
16. 对丁二烯的轨道进行 Hückel 的 MO 分析．并计算用 α 和 β 表示的 4 个最低状态．画出能级和轨道草图．
17. 丁二烯的最前两个光电子谱带是在 9.03 和 11.46eV．计算共振能 β．
18. 用氦在 58.4nm 处的共振线研究了 H_2S 的光电子谱．被击出的光电子能量是 10.74eV．试计算这个被击出电子原来所在轨道的能量．

---

* 原稿是表 22.1，有错，应是表 22.2．——译者注

第23章　分子的电性与磁性

分子内部的电荷和磁矩会以各种方式对所受的外加电磁场作出反应。对这些反应的研究能够提供关于分子结构的信息。本章的目的是描述和解释外场与分子的某些相互作用。物质的电性和磁性在电和电子工程中有许多技术上的用途，这些技术的理论出发点就是我们将要概述的分子理论。

23.1　相对介电常数

考虑一个平板之间是真空的平行平板电容器。使平板上每单位面积分别带电荷 $+\sigma$ 和 $-\sigma$。于是，由基础的静电理论可得*，平板之间电场大小是

$$E_0=\frac{\sigma}{\epsilon_0} \tag{23.1}$$

此处 ϵ_0 是真空介电常数 $8.854\times10^{-12}\mathrm{Fm^{-1}}$ 或 $\mathrm{CV^{-1}m^{-1}}$。

例 23.1　一抽真空的电容器平板上每平方微米有一个电子电荷，问平板间的电场有多大？

由式(23.1)得

$$E_0=\frac{1.602\times10^{-19}\times(10^6)^2\mathrm{m^{-2}}}{8.854\times10^{-12}\mathrm{cm^{-1}V^{-1}}}=1.81\times10^4\mathrm{Vm^{-1}}$$

注意：即便是低的表面电荷密度也足够产生一个强电场。

现在将电容器平板之间的真空充满不导电物质或介电物质，而平板上的电荷不变，则电场降到一个新的值

$$E=\frac{E_0}{\epsilon_r}=\frac{\sigma}{\epsilon_r\epsilon_0} \tag{23.2}$$

这个总是大于 1 的因子 ϵ_r 称为相对介电常数。($\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0$，此处 ϵ 是介电常数。)

电容是平板上的电荷与它们之间电位差的比值，

$$C=\frac{Q}{\Delta\Phi}=\frac{\sigma A}{Ed}=\frac{\epsilon_r\epsilon_0 A}{d} \tag{23.3}$$

此处 A 是平板面积，d 是它们之间的距离。相对介电常数通常是用电容电桥来测量的，其大小是平板间含介电质的电容与真空电容的比值 $\epsilon_r=\dfrac{C}{C_0}$。

气体的 ϵ_r 值非常接近于 1；各种液体的 ϵ_r 值范围大约从 2 到 100，少数特殊的固体像钛酸钡可高到 1000 左右。表 23.1 给出某些 ϵ_r 的值，它们依赖于温度和电场频率。

---

* 推导可见，F.Bitter 著Current Fields and Particles (New York;John Wiley & Sons,Inc.,1956)。

表 23.1　处于零频率时的相对介电常数

标准状态气体		25℃液体	
空气	1.000583	苯	2.2725
He	1.000074	$CHCl_3$	4.724
CH_4	1.000886	CH_3OH	32.60
SO_2	1.009930	硝基苯	34.89
		水	79.45
		HCN	107

23.2　电介质的极化——偶极矩

为什么在电容器的两平板间引入电介质会减弱电场呢?1837 年法拉第对这个问题作出了回答。他指出电场极化了电介质，也就是在正负电荷中心之间形成一个间隔。这样，在电介质内部产生一个与外场方向相反的内场。电介质极化减弱了带电电容器极板之间的净电场。

如图 23.1(a)所示，一对相距 r 符号相反的电荷 $\pm Q$ 称为电偶极。电偶极用它的偶极矩 μ 来表征，μ 是一个大小为 Qr，方向是从负电荷到正电荷直线方向的矢量。由相距 100pm (化学键大小的数量级)的电荷 $\pm e$ 组成的电偶极的偶极矩大小 $\mu=(1.602\times10^{-19}\mathrm{C})\cdot(100\times10^{-12}\mathrm{m})=1.602\times10^{-29}\mathrm{Cm}$。为了纪念发展偶极矩理论的荷兰物理化学家 Peter Debye，以 10^{-18}esucm$=3.338\times10^{-30}$ Cm 作为单位称为 *debye*(D)。

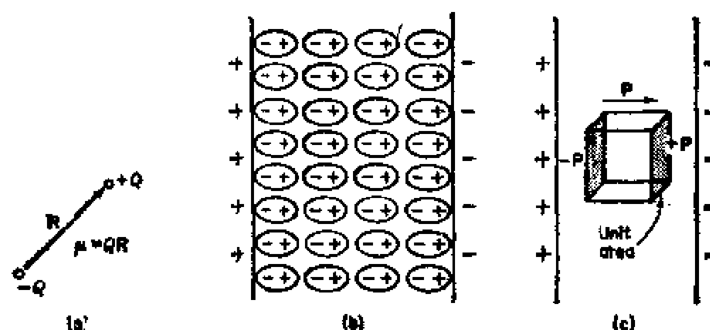


图 23.1　(a)电偶极与它的偶极矩 μ，　(b)介电质的极化，　(c)极化矢量 P 的定义

电介质的极化 [图 23.1(b)] 可定量地定义为每单位容积的偶极矩。图 23.1(c) 所示的极化矢量 $\mathbf{P}$ 平行于电场矢量。极化度 $\mathbf{P}$ 等于在单位立方体的电介质中平行于电容极板的单位面上电荷 $\pm\mathbf{P}$ 产生的偶极矩.因而,在电介质中由于极化而产生的电场是 $\mathbf{P}/\epsilon_0$。在电介质中总的电场是

$$\mathbf{E}=\frac{\mathbf{E}_0}{\epsilon_r}=\frac{\sigma}{\epsilon_0}-\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0}=\mathbf{E}_0-\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0}$$

此值 $\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0\mathbf{E}}$ 是电介质的电极化率 $\chi_e(khi)$。从而

$$\epsilon_r - 1 = \chi_e = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} \tag{23.4}$$

外场对电介质的极化可以两种方式出现——偶极的诱导和偶极的取向。电场总是用把正负电荷拉开一些距离的方法在分子中诱导出偶极子。这种诱导效应与温度无关。假若分子(在外场不存在时)有一个永久偶极，则外场将力图调整这个偶极子使之平行于场的方向。分子随机的热运动（分子间碰撞）试图破坏外场的这个取向效应，但是净的极化仍然存在。取向效应随着温度上升而减弱。

因而，极化是两项之和，$P=P_d+P_0$。诱导或畸变极化 P_d 是由于外场使电荷部分地分离而引起的。取向极化 P_0 是由于外场使永久偶极子择优排列而产生的。我们能进一步写出 $P_d=P_e+P_n$，这里 P_e 是由于电子位移产生的，而 P_n 则是由于核的位移而产生。

23.3 极化率

我们首先考虑一个放置在电场中的原子被诱导出的偶极矩。场移动电子，也移动核，但移动核的范围较小，从而诱导出直接正比于场 $\mathbf{E}^*$（图 23.2）的偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$：

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}^* \tag{23.5}$$

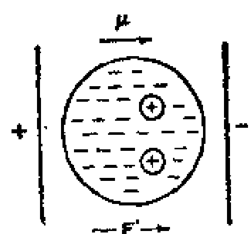


图 23.2 电场诱导出的分子偶极矩。场的作用已被夸大

比例因子 α 称为原子极化率。(小心不要混淆极化率和极化度——它们是完全不同的量。）场被写成 $\mathbf{E}^*$，表示它是作用在原子上的局部场，不一定与整个场 $\mathbf{E}$ 相同。

在 SI 单位中，α 的单位[由式(23.5)得]是 $\frac{\text{Cm}}{\text{Vm}^{-1}}=\text{Cm}^2\text{V}^{-1}$。$\epsilon_0$ 单位是 $\text{CV}^{-1}\text{m}^{-1}$，因此$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$具有体积量纲。例如，氢原子的$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}=4.5a_0^3$，而半径等于玻尔轨道 a_0 的球容积是 $\frac{4}{3}\pi a_0^3=4.19a_0^3$。表23.2列出不同原子的 $\alpha/4\pi\epsilon_0$ 值。

表 23.2 某些原子的 $\alpha/4\pi\epsilon_0$ 值

原　子	H	He	Li	Be	C	Ne	Na	Ar	K
$(\alpha/4\pi\epsilon_0)(10^{-30}\text{m}^3)$	0.66	0.21	12	9.3	1.5	0.4	27	1.6	34

注意碱金属原子的高极化率。在这些原子中价电子的电子密度容易被电场改变。

其次考虑一个几乎是球形分子的（各向同性分子）甲烷的极化率。假若我们简单地加和原子极化率，$\frac{(\alpha_C+4\alpha_H)}{4\pi\epsilon_0}=4.1\times10^{-30}\text{m}^3$，但是甲烷的实验值是$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}=3.3\times10^{-30}\text{m}^3$。这里我们可以看到强的 C—H 共价键如何抑制电子分布被外场引起的畸变。

当我们考虑一个明显是各向异性和外形上完全不是球形的分子，极化率变成一个更复杂的性质。例如 CO_2，沿着分子轴的极化率 $\alpha_{//}$ 几乎是垂直此轴的极化率 $\alpha_{\perp}$ 的两倍。这样的分子的极化率已再也不可能用一个简单的标量 α 来描述。在这种情况下，诱导电偶极子

矢量 μ 不再平行于电场矢量 E^*. 偶极矢量的每个分量依赖于场矢量的每个分 量. 因而, 我们必然可写出其一般关系式为

$$\begin{aligned}\mu_x&=\alpha_{xx}E_x+\alpha_{xy}E_y+\alpha_{xz}E_z\\ \mu_y&=\alpha_{yx}E_x+\alpha_{yy}E_y+\alpha_{yz}E_z\\ \mu_z&=\alpha_{zx}E_x+\alpha_{zy}E_y+\alpha_{zz}E_z\end{aligned} \tag{23.6}$$

这 9 个 α_{ij} 一起构成能用下面矩阵表示的极化率张量:

$$\hat{\alpha}=\begin{bmatrix}\alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz}\\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz}\\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz}\end{bmatrix}$$

因为 $\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$, $\alpha_{xz}=\alpha_{zx}$, $\alpha_{yz}=\alpha_{zy}$, 所以极化率张量的分量只有 6 个是独立的. 由于这个对称性结果, 对分子总可能找到一套参考轴 X,Y,Z, 它将使张量的非对角分量消失, 因此

$$\hat{\alpha}=\begin{bmatrix}\alpha_{xx} & 0 & 0\\ 0 & \alpha_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \alpha_{zz}\end{bmatrix}$$

平均极化率是 $\overline{\alpha}=\dfrac{(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})}{3}$. 我们能够由测量 ϵ_0 或折射率 n_0(23.6 节) 确定 $\overline{\alpha}$ 的值. 然而, 为了得到各向异性分子的极化率 α_{xx}, α_{yy}, α_{zz}, 仍需要进行像电场对折射率的影响 ((Kerr 效应) 和散射光的消偏振那样的特殊实验测量. 当分子具有圆柱形对 称性时), $\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=\alpha_{\perp}$ 是垂直于对称轴的极化率, $\alpha_{xx}=\alpha_{\parallel}$ 是平行于该轴的极化率. 表 23.3 给出了若干分子的极化率. [苯的 $\alpha_{\parallel}$ 是否平行环平面?]

23.4 局域场

在低压气体中, 不带电的分子相隔如此之远以致相互之间没有电的作 用 力. 假 如 这 样, 极化分子的场是简单的外场 E, 诱导偶极矩 $\mu=\alpha E$. 于是, 每单位容积的诱导偶极 矩,

表 23.3 可见光测量的圆柱形对称分子的极化率 $\alpha/4\pi\epsilon_0$ 单位是 $10^{-30}m^3$

分子	$\alpha/4\pi\epsilon_0$	$\alpha_{\parallel}/4\pi\epsilon_0$	$\alpha_{\perp}/4\pi\epsilon_0$
H_2	0.79	1.00	0.69
N_2	1.77	2.24	1.53
O_2	1.60	2.83	1.23
Cl_2	4.61	6.60	3.62
HCl	2.63	3.13	2.39
N_2O	3.01	5.03	2.00
CO_2	2.64	4.06	1.94
CH_3Cl	4.62	5.66	4.08
$CHCl_3$	8.56	6.74	9.46
NH_3	2.26	2.41	2.18
C_6H_6	10.50	6.68	12.36

即畸变极化度 P_d 是单位容积内分子数目 (N/V) 乘分子诱导偶极矩。假若 V_m 是摩尔体积，$N/V=L/V_m$。因此 $P_d=L\alpha E/V_m$。由式(23.4)可得，纯的非极化分子稀薄气体的介电常数是

$$\epsilon_r=1+\frac{L\alpha}{\epsilon_0 V_m},\quad \text{因此}\ \chi_e=\frac{L\alpha}{\epsilon_0 V_m} \tag{23.7}$$

假若电介质不是稀薄的气体，则使某分子极化的局部场 E^* 一部分由电容极板上的电荷引起，而另一部分是由相邻分子上的电荷引起的。设想在电介质中某分子周围有一个球形小空腔（图 23.3）。于是，有效电场 E^* 是总电场 E 加上由空腔边界上电荷引起的电场。Lorentz 指出[†]这一额外的场是 $\frac{P}{3\epsilon_0}$ 因此

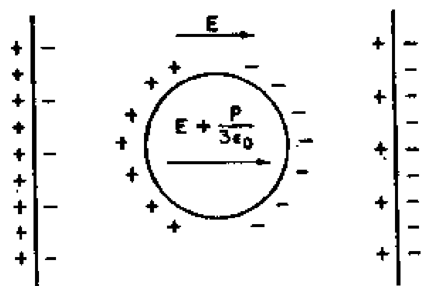


图 23.3 电介质中一个球形空腔。空腔表面电荷导致空腔内的有效电场 $E^*=E+(P/3\epsilon_0)$

$$E^*=E+\left(\frac{P}{3\epsilon_0}\right) \tag{23.8}$$

由式(23.5)可得 $\mu=\alpha\left[E+\left(\frac{P}{3\epsilon_0}\right)\right]$。由于 $\mu=(V_m/L)P$，我们解此两方程得到 P/E 值，并代入式(23.4)得到对于非极化凝聚相的关系，

$$\frac{\epsilon_r-1}{\epsilon_r+2}V_m=\frac{L\alpha}{3\epsilon_0}\equiv P_m \tag{23.9}$$

这称为 Clausius-Mossotti 公式。摩尔极化度 P_m 具有每摩尔体积的量纲。至此 P_m 只包含诱导偶极的贡献。为了完成可测量性质 ϵ_r 与分子性质 α 和 μ 的关系的理论，必须进一步考虑永久偶极的贡献。[P 是矢量，但通常我们称其值的大小 P 为极化度。]

例 23.2 在标准状况下甲烷的相对介电常数 $\epsilon_r=1.000886$。由此结果估计 CH_4 的体积，并将它与从范德华的 b 中得到的值相比较。

对于理想气体，$V_m=RT/P$，因此式(23.7)变成

$$\epsilon_r-1=\frac{LP\alpha}{RT\epsilon_0},\quad \alpha/\epsilon_0=\frac{RT}{LP}(\epsilon_r-1)=\frac{KT}{P}(\epsilon_r-1)$$

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}=\frac{(1.381\times10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}})(273\,\mathrm{K})(0.000886)}{4\pi\times101.32\times10^3\,\mathrm{Nm^{-2}}}=2.63\times10^{-30}\,\mathrm{m^3}$$

范德华的 $b=4.278\times10^{-5}\,\mathrm{m^3/mol}=4Lv_m$

$$v_m=\frac{4.278\times10^{-5}}{4\times6.02\times10^{23}}=1.78\times10^{-29}\,\mathrm{m^3/分子}$$

23.5 偶极子在电场中的取向

当分子放置在电场中，在场的方向几乎立即引起一个诱导偶极矩。假若分子的位置受到热碰撞的干扰，电场将立刻再一次诱导出新的偶极。对样品中所有分子的诱导偶极矩取

† 推导见：D. A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (New York, Harper & Row, Publishers, 1973), p.250.

平均，其平均值与温度无关．然而，由永久偶极产生对极化度的贡献是随温度升高而减小的，因为分子的随机热碰撞不断地破坏偶极子在电场中的排列．

为了得到永久偶极子对分子极化度的贡献，必须计算作为温度函数的永久偶极在场的方向上的平均分量．考虑具有随机方向的偶极矩，假如不存在外场，则所有方向有相同的可能性．用取向立体角 $d\omega$ 内的偶极矩数目为 $Ad\omega$ 的说法可表达上面事实，此处 A 是依赖于所观察的分子数的因子．

假若偶极矩 μ 是取与强度为 $\mathbf{E}^*$ 的场夹 θ 角的方向，它的势能是 $U=-\mu E^*\cos\theta$．按照 Boltzman 公式，取向在立体角 $d\omega$ 内的分子数目为

$$\mathrm{d}N=A\exp\left(\frac{-U}{kT}\right)\mathrm{d}\omega=A\exp\left(\frac{\mu E^*\cos\theta}{kT}\right)\mathrm{d}\omega$$

由式(5.33)，在场的方向的偶极矩平均值可写成

$$\overline{\mu}=\frac{\int A\exp(\mu E^*\cos\theta/kT)\mu\cos\theta\mathrm{d}\omega}{\int A\exp(\mu E^*\cos\theta/kT)\mathrm{d}\omega}$$

这里是对所有可能的方向积分．为了计算这个表达式，设 $\mu E^*/kT=x$，$\cos\theta=y$；于是 $\mathrm{d}\omega=2\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta=2\pi\mathrm{d}y$．因而，

$$\overline{\mu}/\mu=\int_{-1}^{+1}\mathrm{e}^{xy}y\,\mathrm{d}y\Big/\int_{-1}^{+1}\mathrm{e}^{xy}\,\mathrm{d}y$$

由于

$$\int_{-1}^{+1}\mathrm{e}^{xy}\mathrm{d}y=\frac{\mathrm{e}^x-\mathrm{e}^{-x}}{x}\text{和}\int_{-1}^{+1}\mathrm{e}^{xy}y\mathrm{d}y=\frac{\mathrm{e}^x+\mathrm{e}^{-x}}{x}-\frac{\mathrm{e}^x-\mathrm{e}^{-x}}{x^2}$$

因此

$$\frac{\overline{\mu}}{\mu}=\frac{\mathrm{e}^x+\mathrm{e}^{-x}}{\mathrm{e}^x-\mathrm{e}^{-x}}-\frac{1}{x}=\coth x-\frac{1}{x}\equiv\mathscr{L}(x)$$

此理论是由 Paul Langevin 建立的．Langevin 函数 $\mathscr{L}(x)$ 如图 23.4 所示．

在大多数情况下，$x=\mu E^*/kT$ 是个小的分数，因此在 $\mathscr{L}(x)$ 的幂级数展开中仅需保留第一项，于是使 $\mathscr{L}(x)=x/3$，或

$$\overline{\mu}=\frac{\mu^2}{3kT}E^* \qquad (23.10)$$

现在把由永久偶极子产生的取向极化度加到诱导极化度上去．以此代替式(23.9)，其总的摩尔极化度为

$$\frac{\epsilon_r-1}{\epsilon_r+2}V_m=P_m=\frac{L}{3\epsilon_0}\left(\alpha+\frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (23.11)$$

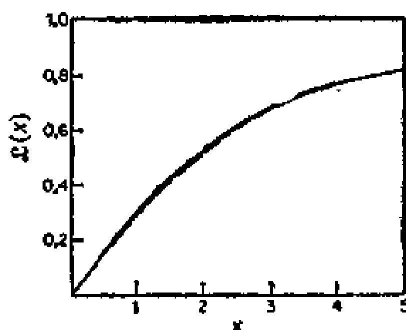


图 23.4 Langevin 函数 $\mathscr{L}(x)=\coth x-1/x$

此公式首先是由 Debye 推得的．

用 Debye 公式就可能由图 23.5 所示的 P_m 对 $1/T$ 作图的截距和斜率同时计算 α 和 μ．实验数据是取介电常数 ϵ_r 的温度范围内的值．将被测气体或液体作为电介质放置在平板电容器极板之间，就可通过测量其电容计算 ϵ_r 值．Debye 公式可应用于极性气体或极性

分子在非极性溶剂中的稀溶液，可是，它不适合于极性液体（水、甲醇等等），因为给出 Clausius-Mossotti 公式的局部场已不再适用了。极性液体的局部场理论是由 Lars Onsager 和 John Kirkwood 发展的。

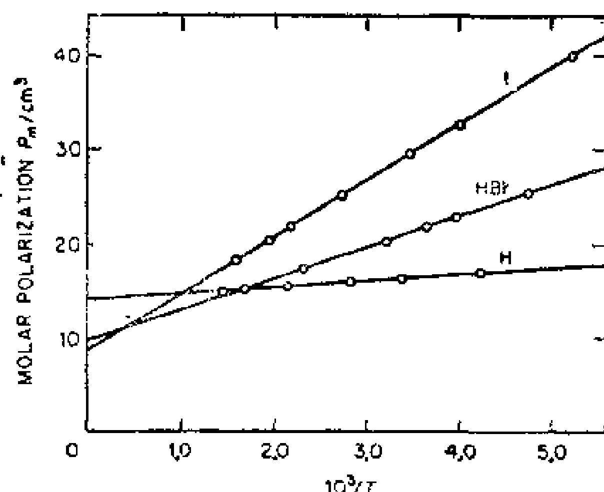


图 23.5 Debye 公式(23.11)应用于卤化氢气体的摩尔极化度

例 23.3 考虑具有永久偶极矩 $\mu = 13.35\times10^{-30}$ C·m 的硝基苯分子，放在 $E^* = 2.0\times10^6\mathrm{Vm}^{-1}$ 的电场中。问在 298K 时，其偶极矩取向在场方向 0° 到 10° 范围内的分子的分数是多少？场方向的平均偶极矩是多少？

在 θ_1 和 θ_2 角之间的分子的分数将是

$$\Delta = \int_{\theta_1}^{\theta_2}\exp(\mu E^*\cos\theta/kT)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \Big/ \int_0^{\pi}\exp(\mu E^*\cos\theta/kT)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta$$

令 $\mu E^*\cos\theta/kT = x$，因此

$$\Delta = \frac{\int_{x_1}^{x_2} e^x\,\mathrm{d}x}{\int_{\mu E^*/kT}^{-\mu E^*/kT} e^x\,\mathrm{d}x} = \frac{e^{\mu E^*\cos\theta_2/kT} - e^{\mu E^*\cos\theta_1/kT}}{e^{-\mu E^*/kT} - e^{\mu E^*/kT}}$$

$\cos\theta_1 = \cos0° = 1$, $\cos\theta_2 = \cos10° = 0.9848$, $\mu E^*/kT = 6.50\times10^{-3}$.

因此 $\Delta = \dfrac{1.00642 - 1.00652}{0.99352 - 1.00652} = \dfrac{-0.00010}{-0.013} = 0.0077$

（注意：在这个角度范围内的分子少于1%。）

平均偶极矩是

$$\bar{\mu}/\mu = \mathscr{L}(x) \simeq \frac{x}{3} \qquad x = \frac{\mu E^*}{kT} = 6.50\times10^{-3}$$

因此 $\bar{\mu}/\mu = 0.0022$，$\bar{\mu} = 0.029\times10^{-30}$C·m。

23.6 相对介电常数与频率的依赖关系

相对介电常数通常用电容电桥在无线电频率范围（如 50 到 500kHz）内进行测量。当在样品池中的电场改变方向时，偶极子也相应改变其取向。然而在较高的频率时，偶极子再也跟不上场的改变，于是永久偶极对电介质极化度的贡献（取向极化度 P_0）将衰减直到仅仅保留诱导极化度 P_d 为止。因此，相对介电常数 ϵ，依赖于频率 ν。图 23.6 是一个例子。

在更高频率时，由于核位移产生的那部分诱导极化度将消失，因而仅仅保留电子的那部分。当频率处于红外区域，核和电子仍然都能跟着场变化，但当频率处于可见光区域，则核运动对 P_d 的贡献就可忽略了。

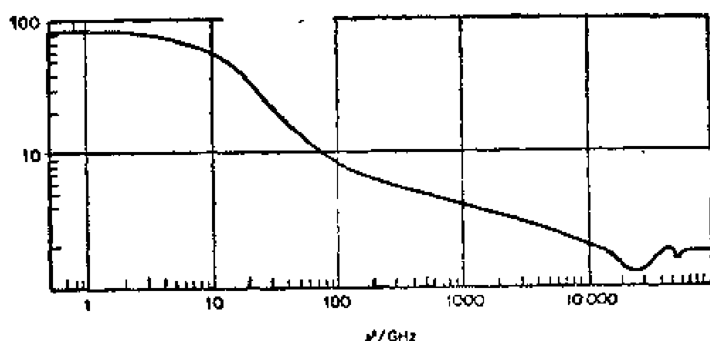


图 23.6 水的相对介电常数 ϵ_r 与电场频率的函数关系

光在介质中运行总比真空中慢。在真空中的速度与在介质中速度的比值 c/c_m 是介质的折射率 n_0。光波是一个迅速变化的电磁场。光波的电场施极化作用于它所通过的介质，它迅速交替地把电子拉后和推前。光的 Maxwell 电磁理论的重要结果之一是 $\epsilon_r=n_0^2$。当然，这个结果只有在永久偶极子的作用被排除在相对介电常数 ϵ_r 之外才成立。

当 Maxwell 关系式成立时，式(23.9)成为

$$P_m=R_m=\frac{n_0^2-1}{n_0^2+1}V_m=\frac{L\alpha}{3\epsilon_0} \tag{23.12}$$

此处 R_m 称为摩尔折射。这是 Lorentz-Lorenz 方程式。我们可用它通过折射率的测量来计算诱导极化度。把这些结果和电介质的数据结合起来，就能由 Debye 公式计算偶极矩*。

例 23.4 对于波长 600 nm 的光，苯在 298K 的折射率是 1.498。苯的密度是 $\rho=0.874\times10^3\text{kgm}^{-3}$。估计苯在 600nm 处的平均极化率。

由式(23.12)，苯的摩尔折射是

$$R_m=\left(\frac{1.498^2-1}{1.498^2+1}\right)\left(\frac{78.1\times10^{-3}\text{kgmol}^{-1}}{0.874\times10^3\text{kgm}^{-3}}\right)=26.2\times10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$$

$$R_m=\frac{L\bar{\alpha}}{3\epsilon_0},\quad \bar{\alpha}=\frac{3(26.2\times10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1})(8.854\times10^{-12}\text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1})}{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}$$

$$\bar{\alpha}=1.16\times10^{-39}\text{Cm}^2/\text{V}$$

23.7 偶极矩与分子结构

除了从介电数据结果得到之外，偶极矩还可从电场对分子光谱的影响（Stark 效应）和从电共振方法应用于分子束中得到。表23.4给出部分典型的偶极矩数值。

偶极矩提供分子结构的两方面信息：电荷分布和分子的几何构型。考虑一个正负电荷聚集体，其整体是电中性的。为了说明每个电荷的位置，我们可以选择任何方便的轴系指

* L.F.Halverstadt and W.D.Kumler, *J.Am.Chem.Soc.*, 64, 2988(1942).

表 23.4　偶极矩大小

化合物	偶极矩 $Cm\times10^{30}$	化合物	偶极矩 $Cm\times10^{30}$
HCN	9.78	CH_3F	6.04
HCl	3.44	CH_3Cl	6.24
HBr	2.61	CH_3Br	6.00
HI	1.27	CH_3I	5.47
H_2O	6.17	C_2H_5Cl	6.84
H_2S	3.17	CH_2Cl_2	5.27
NH_3	4.97	CH_3COCH_3	9.47
SO_2	5.37	CH_3OH	5.64
CO	0.40	C_6H_5OH	5.67
NO	0.53	$C_6H_5NO_2$	13.4
LiH	19.6	CH_3NO_2	11.7
H_2O_2	7.34	$C_6H_5CH_3$	1.23

定一套笛卡尔坐标 x、y、z。于是电荷 Q_i 位于这个坐标系的 x_i、y_i、z_i 处。坐标 x_i,y_i,z_i 指定了一个由原点到该电荷位置的矢量 $\mathbf{r}_i$。然后，这电荷聚集体的偶极矩可被定义为矢量和

$$\boldsymbol{\mu}=\sum Q_i\mathbf{r}_i \qquad (23.13)$$

偶极矩矢量的各个分量是

$$\mu_x=\sum Q_ix_i,\ \mu_y=\sum Q_iy_i,\ \mu_z=\sum Q_iz_i \qquad (23.14)$$

将它用到一个分子的简单模型上，可以清楚说明偶极矩的这个定义。在图 23.7 中，有一个具有平面结构的 H_2O 分子，其 O—H 键长 $l=95.7$ pm，键角 $\theta=104.6°$。我们在图上画出了 x、y 轴。

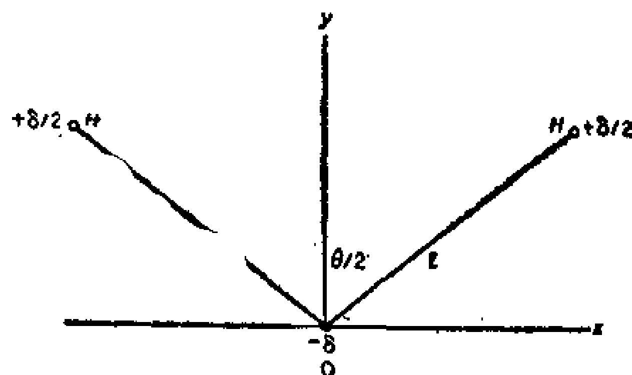


图 23.7　H_2O 的偶极矩的计算

由于分子是平面的，所以可忽略 z 轴。因为氧原子的电负性较大，我们把有效的净电荷 $-\delta$ 放在它的中心，然后在每个氢原子上安排 $+\frac{\delta}{2}$ 电荷。现在应用式(23.14)计算这个模型的偶极矩的 x 和 y 分量。

$$\mu_x=-\delta(0)+\frac{\delta}{2}x_1+\frac{\delta}{2}x_2=\frac{\delta}{2}l\sin\frac{\theta}{2}-\frac{\delta}{2}l\sin\frac{\delta}{2}=0$$

像可从图形的对称性得到一样，偶极矩的 x 分量等于零。

$$\mu_y=-\delta(0)+\frac{\delta}{2}y_1+\frac{\delta}{2}y_2$$

$$=\delta l\cos\frac{\theta}{2}=\delta(95.7\times10^{-12}\mathrm{m})(0.611)=58.5\delta\times10^{-12}\mathrm{C\cdot m}$$

因而，H_2O 的偶极矩是沿着 H—O—H 角平分线方向，且大小为 $(58.5\times10^{-12}\delta)\mathrm{C\cdot m}$。观察值 $\mu=6.14\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$；所以 $\delta=1.05\times10^{-19}\mathrm{C}$ 或 $0.65e$，这里 e 是质子电荷。当然这是水分子的一个粗糙模型，仅仅用来表明如何用一般公式[式(23.13)]给出偶极矩。

分子中的电子没有固定位置，必须应用波动力学的方法来计算有效电荷分布。然而，我们能应用式(23.13)得到分子偶极矩的量子力学算符，假如已知与分子相当的波函数Ψ，我们就能用量子力学的一般方法计算 μ。

应用偶极矩研究分子几何构型问题时，一组相互协调的键矩是有用的。键矩是以具有已知结构分子的偶极矩为基础的。用它们可得出关于未知结构分子的键角方面的结论。

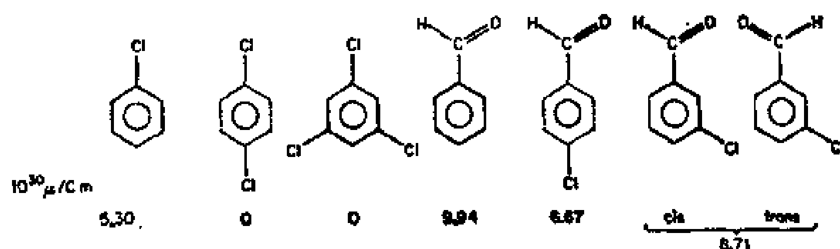
例 23.5 H_2O 有偶极矩 $\mu=6.14\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$，键角是 104.6°。问其 O—H 键的键矩是多少？

$$\cos\frac{104.6°}{2}=6.14\times10^{-30}/2\mu_{OH}$$

$$\mu_{OH}=\frac{3.07\times10^{-30}}{0.612}=5.02\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$$

分子中不存在永久偶极矩可能是由于所有的键都是非极性的（如 (H_2, S_8) 或者是由于分子的对称性使键矩的矢量和是零（如 CO_2, CH_4）。具有对称中心的分子是不会有偶极矩的。CO_2 没有偶极矩表明其分子是线型的。

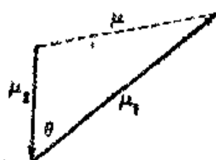
考察苯的取代衍生物：



对二氯苯和对称三氯苯的零偶极矩说明苯是平面的，并且 C—Cl键矩指向苯环平面，因而加和为零。对位和间位氯代苯甲醛的偶极矩可十分精确地用氯苯和苯甲醛偶极矩的矢量和进行计算。[为什么对于邻位氯代苯甲醛用这种计算精度较差？]

例 23.6 从上面给出的偶极矩计算(a) 苯甲醛偶极矩对1，4轴的夹角；(b) 间位氯代苯甲醛中顺式和反式构象的平衡摩尔分数。

(a) 假设对位氯代苯甲醛的 μ 是苯甲醛的 μ_1 和氯苯的 μ_2 的矢量和，由三角知识得



$$\cos\theta = (\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu^2)/2\mu_1\mu_2$$

$$= (9.94^2 + 5.30^2 - 6.67^2)/2(9.94)(5.30)$$

$$= 0.782$$

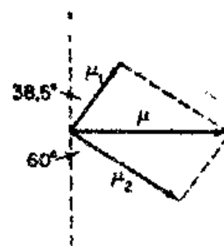
$$\theta = 38.5°$$

(b)对于顺式构象，

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1\mu_2\cos\phi$$

$$= 9.94^2 + 5.30^2 - 2(9.94)(5.30)\cos 98.5°$$

$\mu = 11.93 \times 10^{-30}$C·m



对于反式构象，$\mu^2 = 9.94^2 + 5.30^2 - 2(9.94)(5.30)\cos 21.5°$

$\mu = 5.37 \times 10^{-30}$C·m

观察到的 μ^2 是顺式和反式的权重平均值[因为用测得的 ϵ_r 由式(23.11)可给出 μ^2]。于是，$8.71^2 = X_1(11.93)^2 + (1-X_1)(5.37)^2$，给出 $X_1 = 0.415$，即约 42% 顺式，58%反式。[E.Bruce, G.L.D.Ritchie, 和 A.J.Williams, Aust.J.Chem., 27, 1809(1974)]

23.8 分子的磁性

电性是由电荷的静态分布引起的，而磁性则是由电流所引起的。

存在两个磁场矢量：H 是磁场强度，B 是磁感应强度（磁通量密度）。在真空中中，$B_0 = \mu_0 H$，这里 μ_0 是真空磁导率 $4\pi \times 10^{-7}$NA^{-2}（严格地）。我们注意到 $\epsilon_0\mu_0 = c^{-2}$，这里 c 是真空中光速。B 的 SI 单位 kgs^{-2}A^{-2} 称为特斯拉(T)。它等于电磁单位制中 10^4 高斯。

分子可以有磁矩 μ_m，不是永久磁矩就是由磁场诱导的磁矩。磁性方面与电的极化度 P 相似的是磁化强度 M，即单位体积的磁矩。在各向同性介质中磁感应强度 B 是

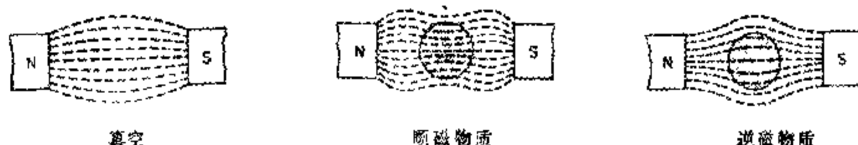
$$B = B_0 + \mu_0 M \tag{23.15}$$

B/H 的比值是磁导率 μ，μ/μ_0 是相对磁导率 μ_r。磁化率是

$$\chi = M/B_0 = (\mu_r - 1)/\mu_0 \tag{23.16}$$

注意，在 SI 单位中，χ 有 μ_0^{-1} 的量纲（$\mu_0\chi$ 是无量纲的）。

在电的场合中 P/E 总是正的，相反，在磁的场合中 M/B 可正可负，即磁化强度可以与 B 同向或者反向。当 $\chi<0$ 时，物质是逆磁性的。当 $\chi>0$ 时，物质是顺磁性的。顺磁物质是被磁场吸引的，相反，逆磁物质是被磁场推斥的。以磁通量密度的力线来表示，图23.8粗略地显示了这两种情况。在逆磁物质中，磁通量密度小于在真空中的值；在顺磁物质中，它是大于在真空中的值。



真空　　顺磁物质　　逆磁物质

图 23.8　顺磁物质吸引磁力线，因此内部的场强于外部空间的场。逆磁物质推斥磁力线，因此内部的场弱于外部空间的场

由测量样品在不均匀的磁场内受到的力可得到 χ. 此方法是法拉第发明的，后来被 Pierre Curie 使用. 图 23.9 画出一个典型的实验装置.

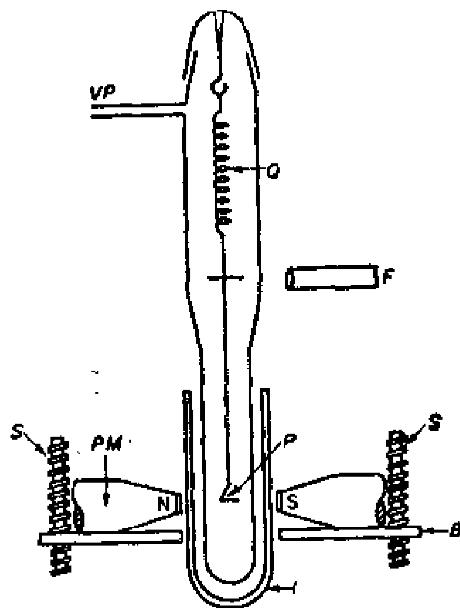


图 23.9 测量磁化率的法拉第方法. VP，通真空泵；Q，石英螺旋线；P，样品架；C，杜瓦瓶；PM，永磁铁；F，望远镜；S，升高和降低底座 B 的螺丝.
[A.Weiss和 H.Witte, *Magnetochemie* (Weinheim; Verlag Chemie, 1973)]

23.9 逆磁性和与温度无关的顺磁性

分子中由外加磁场诱导出的磁矩相当于电的场合中的畸变极化度. 所有物质都显示这种效应，并且它与温度无关. 诱导得到的磁性一部分是逆磁性的，另一部分是顺磁性的. 因此对 χ 的净贡献是这两项的差.

假如设想电子绕核运动就像电线中的电流那样，那末就可得到逆磁性项的简单解释. 如果外加一个磁场，电子运动速度将变化，诱导出一个与 Lenz 规则一致的与外加磁场反向的磁场. 因而逆磁性对磁化率 χ 的贡献总是负的. 在电线中的电流，如果外磁场保持不变，诱导磁场将由于欧姆电阻而很快消失. 然而，在原子和分子里不存在对于电子电流的电阻，因此只要外磁场存在该反向磁场将持续下去. 由于原子中电子活动范围小，所以逆磁效应是小的.

Van Vleck 首先讨论了分子中的电子对外加磁场的与温度无关的顺磁性反应. 它包括在场的影响下分子的激发态与基态的相互作用. 它通常小于逆磁性反应的值.

23.10 与温度有关的顺磁性

与温度有关的顺磁性是与电场产生的取向极化类似的磁现象. 它是由离子或分子的永久磁矩引起的. 与永久偶极矩在电场中情况相似，磁场倾向于使磁矩 μ_m 排列整齐，同时分子的碰撞倾向于冲击并破坏这种排列. 最初由 Langevin 给出的理论导出与式(23.10)相似的结果，$\overline{\mu}_m=(\mu_m^2/3kT)B_0$ 于是顺磁磁化率为

$$\chi = L\mu_m^2/3kTV_m \qquad (23.17)$$

这是 Curie 从实验上发现的支配 χ 与 T 依赖关系的定律的理论表达式。它是在假设磁矩之间的相互作用可忽略，并且 $kT \gg \mu_m B$ 基础上推导得到的。当这类顺磁性存在时，顺磁磁化率通常是逆磁磁化率的 10^3 到 10^4 倍，因此小的逆磁效应被淹没了。

顺磁性与轨道角动量和电子自旋有关。对于离子和分子，自旋引起的贡献是占优势的。

磁矩的自然单位 $\mu_B = eh/4\pi m_e$ 称为玻尔磁子。在 SI 单位中，它的值是 9.2741×10^{-24} JT^{-1}。一个未成对电子的自旋在磁场方向的磁矩是一个玻尔磁子。分子永久磁矩的测量可以告诉我们在它的结构中有多少个自旋未配对的电子。n 个自旋未配对电子的磁矩是 $\sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$。[问它在磁场方向的最大分量是多少？]

习　题

1. $SO_2(g)$ 的介电常数在 273K 是 1.00993，在 373K 是 1.00569（$P = 101.325$kPa）。估计 SO_2 的偶极矩。如果 S—O 的键矩是 2.80debye，估计 O—S—O 的夹角。
2. 异丙基腈摩尔分数为 X 的苯溶液在 25°C 有如下密度 ρ 和介电常数 ϵ_r[*J.Am.Chem.Soc.*,69,457 (1947)]

X	0.00301	0.00523	0.00956	0.01301	0.01834	0.02517
ϵ_r	2.326	2.366	2.411	2.502	2.598	2.718
ρ(g·cm^{-3})	0.87326	0.87301	0.87260	0.87226	0.87121	0.87108

纯 C_3H_7CN 的 $\rho = 0.76572$g/cm^3，折射率 $n_0 = 1.3712$；纯苯 $\rho = 0.87345$，$\epsilon_r = 1.5016$。计算 C_3H_7CN 的偶极矩 μ。

3. HBr 的偶极矩是 2.604×10^{-30}C·m，它在 273K 和 P° 时的相对介电常数是 1.00313。计算 HBr的极化率。
4. 求 25°C 时水在 10^5Vm^{-3} 的电场中的极化度。（参见表 23.1.）
5. 二甲基醚中 C—O—C 的键角是 111°，偶极矩为 4.31×10^{-30}C·m。估计乙烯氧化物的偶极矩。在此化合物中 C—O—C 的键角是 61°。（忽略 CH 键矩的影响。）
6. 从例题 23.5 和习题5的数据。估计 CH_3OH 的偶极矩 μ 与 C—O—H 键角的函数关系。实验得 $\mu = 5.64 \times 10^{-30}$C·m，估计键角。
7. C_2H_5Br 的摩尔极化度 P_m 是 T 的函数

T(K)	203	223	243	263	283
P_m(10^{-6}m^3·mol^{-1})	104.2	99.1	94.5	90.5	80.8

计算其偶极矩和极化率。

8. 金在 300 K 时磁化率为 $\chi\mu_0 = -3.7 \times 10^5$。计算金在磁通量密度为 $B = 1$T 时的磁化强度 M，给出 M 的 SI 单位。

9. $O_2(g)$ 的顺磁磁化率遵循Curie定律。在300 K和$P^\circ = 101.32$ k Pa时，$\chi\mu_0 = 3.45\times10^{-3}$。问$O_2$的永久磁矩$\mu_m$是多大?以玻尔为磁子为单位其值是多少?它表示有几个自旋未配对电子? 在此指定T和P下，在1 T磁通量密度中每立方米O_2的偶级矩是多少?

10. 25°C时$CuSO_4\cdot5H_2O$的磁化率是$\chi\mu_0 = 1.46\times10^{-3}$。问$Cu^{2+}$离子的电子组态是怎样的?

第24章 磁 共 振

1946年， Purcell,Torrey 和 Pound 在哈佛；Bloch，Hansen 和 Packard 在斯坦福分别独立地发表了他们发现的*核磁共振*(nmr)现象．nmr是研究分子的结构、运动和反应的强有力技术．核磁共振之所以有用是基于核并不是一个毫无感觉的点电荷．它们有独特的性质，使它们对分子内部的电磁场很敏感．

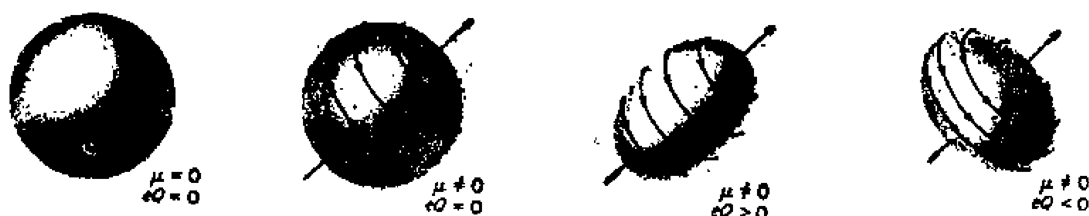
Purcell 后来写道：“我记得，在我们做第一批实验的冬天……以新的目光观望雪景．覆盖在门前的台阶上的雪——犹如大堆大堆质子在地球的磁场中平稳地进动．在这时看世界仿佛成为某种美妙和奇异的东西，这是对许多发现的私人奖赏．”

24.1 核的电性和磁性

核不会有内禀电偶极矩，但它可有电四极矩 $\mathcal{Q}$。四极矩是四个相等的电荷分布引起的，两个正的和两个负的，例如像图21.7中 d 轨道的符号那样排布．如果核有四极矩，那末它的电荷分布不是完美的球形；这样的核能表示成一个椭球．

某些核具有内禀核自旋，因而相当于具有磁偶极矩的小磁体．核自旋用量子数 I 表示．对于有奇质量数的核，I 值是1/2的奇数倍；对于有偶质量数的核，I 值是零或1/2的偶数倍．

因而我们把核按图24.1所示分类．具有电四极矩和/或磁偶极矩的核能够起灵敏的探针的作用，报告它们周围的电磁场．



①球形无自旋的核　②球形有自旋的核　③椭球型(伸长的)有自旋的核　④椭球型(扁圆的)有自旋的核

图24.1　核按其磁偶极矩和电四极矩分类

核的自旋角动量局限于量子化的值 $L=\sqrt{I(I+1)}\ (h/2\pi)$．在 z 方向的磁场中此角动量的 z 分量也是量子化的，其量子数 M_I 具有值 $I, I-1, I-2, \cdots, -I$．因而，角动量的 z 分量是 $L_z=M_I(h/2\pi)$，其最大值是 $I(h/2\pi)$．核自旋的 I 和 M_I 相当于电子自旋的 s 和 m_s（367页）．

具有非零自旋的核有磁偶极矩 μ_m．在场的方向 z 上核的磁偶极矩最大值是

$$\mu_z=\gamma I(h/2\pi)=g_N\mu_N I \tag{24.1}$$

这 μ_z 通常称为*核磁矩*．式(24.1)中，γ 是磁矩与角动量的比值，即*旋磁比*．核的 g 因子

g_N 是一个依赖于核结构的实验值。核磁子是

$$\mu_N=\frac{eh}{4\pi m_p}=\frac{(1.602\times10^{-19}\text{C})(6.626\times10^{-34}\text{Js})}{4\pi(1.673\times10^{-27}\text{kg})}=5.051\times10^{-27}\text{CJs/kg} \qquad (24.2)$$

由于 $J=kgm^2s^{-2}$ 及 $C\cdot s^{-1}=A$，因此 $\mu_N=5.051\times10^{-27}Am^2$ 或 $J\,T^{-1}$。磁通量密度 B 的 S_I 单位是 Vsm^{-2}，称为特斯拉 T。因为质子质量 m_p 几乎是电子质量 m_e 的 2000 倍，所以 μ_N 大约是电子磁矩或玻尔磁子 $\mu_B=eh/4\pi m_e$ 的 1/2000。

表 24.1 总结了某些核的性质。注意核的 g 因子有时可能是负值。中子的磁矩是 $-1.9130\mu_N$，核的磁矩是构成核的质子和中子的轨道和内禀矩的组合。负的 g_N 意味着核磁矩与核的自旋角动量反平行。

例 24.1 ^{31}P 的核磁矩是 $1.1305\mu_N$，问它的旋磁比 γ 和 g_N 因子分别是多少？

由式(24.1)得

$$\gamma=\mu_z/I(h/2\pi)=(1.1305)(5.05\times10^{-27}JT^{-1})/\left(\frac{1}{2}\right)(6.626\times10^{-34}Js/2\pi)$$

$$=1.083\times10^{8}T^{-1}s^{-1}$$

$$g_N=\mu_z/\mu_N I=1.1305/I=1.1305/\left(\frac{1}{2}\right)=2.261$$

表 24.1 典型的核的性质

核 素	自然丰度 %	自旋 I $(h/2\pi)$	磁矩 μ_z (核磁子)	四极矩 $(e\times10^{-28}m^2)$	核磁共振频率 (MHz/1T场)
^{1}H	99.9844	$\frac{1}{2}$	2.79270		42.577
^{2}H	0.0156	1	0.85738	0.277	6.536
^{10}B	18.83	3	1.8006	1.22	4.575
^{11}B	81.17	$\frac{3}{2}$	2.6880	3.55	13.660
^{13}C	1.108	$\frac{1}{2}$	0.70216		10.705
^{14}N	99.635	1	0.40357	2.0	3.076
^{15}N	0.365	$\frac{1}{2}$	−0.28304		4.315
^{17}O	0.07	$\frac{5}{2}$	−1.8930	−0.40	5.772
^{19}F	100	$\frac{1}{2}$	2.6273		40.055
^{31}P	100	$\frac{1}{2}$	1.1305		17.235
^{33}S	0.74	$\frac{3}{2}$	0.64272	−6.4	3.266
^{39}K	93.08	$\frac{3}{2}$	0.39094		1.987

24.2 核磁共振

当把具有自旋 I 的核放置在磁通量密度 B_0 的磁场中，磁矩矢量 μ_m 将如图 24.2 所示

围绕场的方向 z 作进动*. μ_m 在磁场方向分量的值限制为 $\mu_z = M_I g_N \mu_N$。图 24.2(a)显示了一个 $I=1/2$ 的核的例子（例如 ^1H）. 在磁场中具有不同 M_I 值的状态其能量略有差别. 当核的磁矩在磁通量密度为 B_0 的磁场方向上有分量 μ_z 时，它的势能是

$$\epsilon_p = -\mu_z B_0 = -M_I g_N \mu_N B_0 \tag{24.3}$$

两个相邻能级($\Delta M_I = \pm 1$) 之间能量间隔是 $\Delta\epsilon = g_N \mu_N B_0$。能级之间跃迁所吸收或发出的辐射的频率是

$$\nu = \Delta\epsilon/h = g_N \mu_N B_0/h \tag{24.4}$$

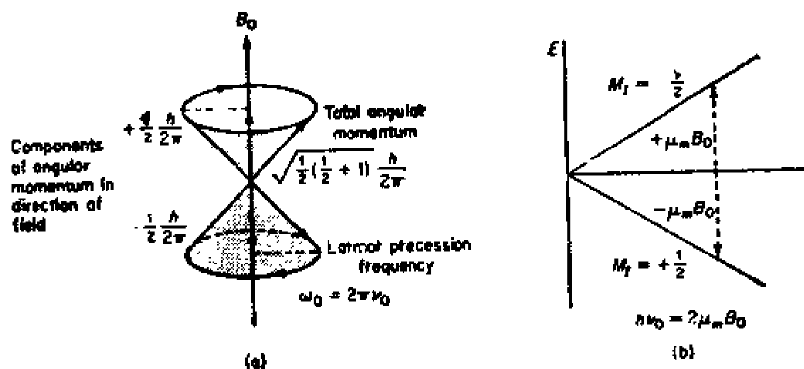


图 24.2 (a) 自旋 $I=\frac{1}{2}$的核有总角动量 $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}(h/2\pi)$，它围绕场的方向进动，其夹角是使它在场的方向分量为$\pm\frac{1}{2}(h/2\pi)$。(b) 具有 $M_I=\pm\frac{1}{2}$的两个状态的能级被磁场所分裂. 较高状态有 $M_I=-\frac{1}{2}$，较低的 $M_I=+\frac{1}{2}$. 状态间能量差是 $2\mu_m B_0$，此处 μ_m 是核的磁矩

当频率为 ν 的外加电磁场作用于该自旋体系时，产生能量的吸收或发射称为核磁共振. 注意频率 ν 是和磁通量 B_0 的大小直接成正比的.

在经典图像中，ν 是核磁矩围绕磁场方向进动的频率. 其角频率（单位是弧度每秒）将是

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi g_N \mu_N B_0/h = \gamma B_0 \tag{24.5}$$

这称为 Larmor 频率. 在图 24.2(b) 中磁场沿着 z 轴方向. 因而磁矩在 xy 平面上的分量以 Larmor 频率 ω 绕 z 轴旋转.

例 24.2 现有核 ^{19}F，其 $g_N = 5.256$. 问它在磁通量密度恰好为 1T 的磁场中的共振频率是多少?

由式(24.4)得，

$$\Delta\epsilon = (5.256)(5.051\times10^{-27}\,\mathrm{JT^{-1}})(1\mathrm{T})$$
$$= 2.655\times10^{-26}\,\mathrm{J}$$

对应此 $\Delta\epsilon$，辐射频率将处于无线电频率短波区域，

$$\nu = \frac{\Delta\epsilon}{h} = \frac{2.655\times10^{-26}\,\mathrm{J}}{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{Js}} = 40.07\times10^{6}\,\mathrm{s^{-1}} = 40.07\ \mathrm{MHz}$$

例 24.3 地球的磁场大约是 5.0×10^{-5}T. 问 Purcell 能在雪堆里看到的质子的进动频率是多少?

---

* 运动方程是 $d\mu_m/dt = -\gamma(\mu_m \times B)$.

由式 (24.5)和表 24.1

$$\omega = (2\pi)(42.577\times10^6 s^{-1})(5\times10^{-5}) = 13400\ \text{rad}\ s^{-1}$$

24.3 核磁共振的实验装置

图 24.3 显示出核磁共振谱仪的原理．使核磁子排列整齐的磁场可由电磁铁提供，其 B_0 可高达 2.3 T（对应于 ^{1}H 的频率 ν=100MHz）．磁场的上限可由铁磁心的磁饱和产生．在液氦温度时利用像铌-钛合金那样的超导螺旋管可获得更高的磁场．目前技术的限度约是 B_0=14 T．图 24.4 画出一个典型超导磁体的示意图．

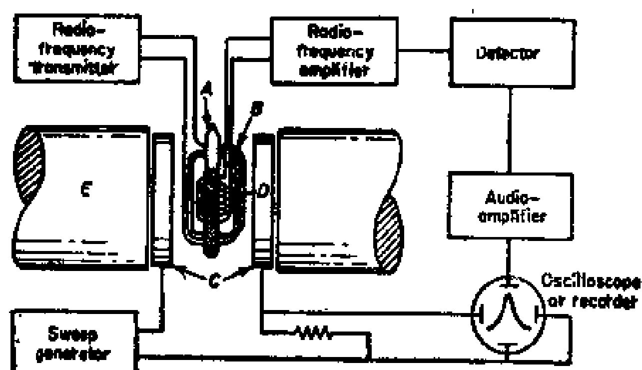


图 24.3 核磁共振谱仪的示意图；*A*．样品管；*B*．发射线圈；*C*，扫描磁体；*D*．接受线圈；*E*．主磁体．[F.Bovey,*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (New York: Academic Press,Inc.,1971)]

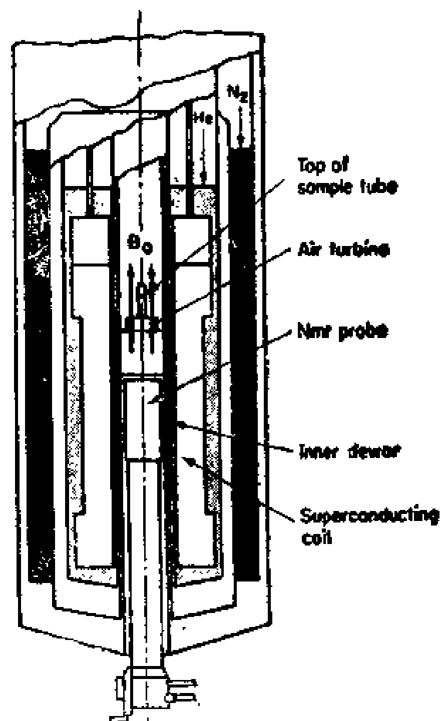


图 24.4 超导磁体和核磁共振探头（Varian 仪器公司）

核磁共振谱是由其轴线垂直于样品管的发射线圈产生的具有磁通量 B_t 的磁场激发引起的．用具有与所观察核的共振频率相近频率的射频工作源激发这线圈．辐射是由其轴垂直于发射线圈轴的接收线圈探测．当达到共振条件时，发射频率正好与所观察的核的 Larmor 频率一致，能量被样品吸收．发射信号密度的下降由接受线圈检测出．谱的扫描可用改变磁场 B_0 或改变发射线圈频率而实现．在大磁体两极部分附加一对小线圈，小线圈产生一个跨越共振谱范围的扫描场，可以变化磁场．例加，大约 25μT 的扫描场提供约 100MHz 的频率范围，它是以扫描一个中心在 100MHz 的典型质子谱．为了使共振峰的谱线宽是 1Hz 或更小，需要严格控制和稳定 B_0．

24.4 自旋-晶格弛豫

核磁共振跃迁中基态和激发态之间的能量差与 kT 相比通常是较小的．由 Boltzmann

因子给出平衡时处于较低状态$\left(M_I=+\frac{1}{2}\right)$核的数目与较高状态$\left(M_I=-\frac{1}{2}\right)$的比值为,

$$N^+/N^-=\exp(2\mu_z B_0/kT) \tag{24.6}$$

例24.4 计算300K时$B_0=2.349$ T的磁场中平衡时基态质子数与较高状态质子数的比值.

由式24.4得,在此B_0时共振频率是100 MHz,$\Delta\epsilon=(6.63\times10^{-34}\text{Js})(10^8\text{s}^{-1})=6.63\times10^{-26}$J;而300K时$kT=(1.38\times10^{-23}\text{JK}^{-1})(300\text{K})=4.14\times10^{-21}$J.因此. 由式(24.6)得,

$$N^+/N^-=\exp(6.63\times10^{-26}/4.14\times10^{-21})=\exp(1.60\times10^{-5})$$

由于$\Delta\epsilon\ll kT$,指数的幂级数中前两项就足够了:$N^+/N^-=1+(\Delta\epsilon/kT)=1.000016$. 在平衡时,质子在基态的超额集居数仅仅是在$10^6$中占16个.

当被测量核磁共振的样品受到B_1的射频场作用时,发生从基态到激发态的跃迁. 然而,N^+/N^-比值离开平衡值,可能不再超过1. 如果发生这种情况,磁场中就不再会有能量被吸收,核磁共振测量也就不可能. 为了记录核磁共振谱,必须存在某些迅速的弛豫过程从较高的状态移去激发能并恢复基态的超额集居数,从而继续能从B_1场中吸收能量. 由较低到较高状态跃迁对应于核磁矩矢量在大的B_0磁场中从一个允许的取向改变到另一个. 在基态的质子排列整齐以致它们的核磁矩的z分量是顺着B_0方向. 当能量被吸收时,B_1场把磁矩改变到相反方向. 弛豫过程又把它们变为原来方向. 应用将它的激发能转移到周围的随机热运动去的办法使自旋体系回到基态. 我们可以认为:通过这个转移,核自旋体系变冷一些了,而它的环境变得热一些了.

假如在基态自旋超额数是$N^+-N^-=\Delta N$,在B_1场使其偏离平衡值ΔN_e后,ΔN的变化速率是

$$\frac{d\Delta N}{dt}=k_1(\Delta N_e-\Delta N)=\frac{\Delta N_e-\Delta N}{T_1} \tag{24.7}$$

式(24.7)具有一级速率定律的典型形式,一级速率常数$1/T_1=k_1$,T_1称为自旋-晶格弛豫时间. 积分可得

$$\Delta N=\Delta N_{eq}(1-e^{-t/T_1}) \tag{24.8}$$

T_1过程的自旋-晶格弛豫的名称起源于这样的事实,最初的实验是做固体样品,在它中间弛豫起因于自旋激发能向晶格振动转移. 现在自旋-晶格弛豫的术语已经保留下来,但它更一般指的是由于自旋体系周围核的随机运动而产生变化的磁场所引起的弛豫. 例如,分子中给定的核将感受到同一分子中和邻近分子中相邻核的变化着的磁矩. 这个"磁噪声"在Larmor值ω_0处有一个频率分量,它将促进自旋状态间的跃迁.

自旋-晶格弛豫时间T_1还称为纵向弛豫时间,因为它度量所有自旋的净磁矩z分量,即平行于磁场方向的纵向分量的变化. T_1过程的最普通原因是磁偶极-偶极相互作用. 假如样品中存在电四极矩(像在^{2}H中)和顺磁物质,它将增加核自旋弛豫的效率和显著地减小T_1。

24.5 自旋-自旋弛豫

另一种弛豫过程是由于一个核的自旋与相邻核的自旋相互作用而引起的. 图24.5表示在磁通量密度为B_0的磁场中两个相邻的自旋. 这对自旋有相同或几乎相同的Larmor

频率，因而它们有时能在磁场中相互作用交换各自的取向。和 T_1 过程不同，这样的自旋转换不改变自旋体系的能量。自旋-自旋相互作用是由 xy 平面里的场所激发的（我们早已看到在这个平面的外加场 B_1 是如何使自旋反转的）。自旋-自旋弛豫时间用 T_2 表示。由于 T_2 过程发生在垂直于 B_0 场方向的 xy 平面，所以称为横向弛豫。可从共振谱线宽度 $\delta\nu$（半高宽）用 $1/T_2=\pi\delta\nu$ 来估计 T_2 值。

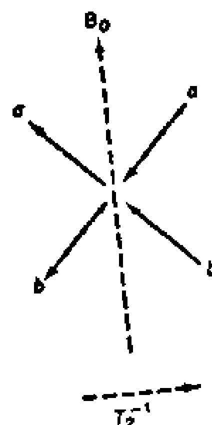


图 24.5 自旋-自旋弛豫过程（有速率常数 T_2^{-1}）不涉及自旋体系能量损失

24.6 化学位移

假如分子中所有已知种类的核，比方说所有的质子，都在同一个频率处显示共振，那末化学家对核磁共振将没有什么兴趣。然而事实上，核的环境对核所感受到的磁场有一个虽然小但是可测量出来的影响。核附近的电子受到外磁场 B_0 的作用产生一个诱导磁场，它改变了核上的局部磁通量密度。于是

$$B\text{（局部）}=B_0(1-\sigma) \tag{24.9}$$

此处 σ 称为屏蔽常数。

当 $\sigma>0$ 时就得到屏蔽效应，当 $\sigma<0$ 时是去屏蔽效应。当发生屏蔽效应时，必须增强外加磁场才能使核发生共振，在磁场中存在一个"向高场位移"。当出现去屏蔽效应时，发生共振时外加磁场将更低一些，磁场中有一个"向低场位移"。

屏蔽效应可能只有外磁场的百万分之几，但是核磁共振的测量精度很高，以致测量这种效应可精确到1%以内。这样产生的共振频率的变化称为化学位移。图24.6表示出一个例子，CH_3CH_2OH 结构中三类不同 H 原子中的每一种质子的共振频率都略有不同。因为化学位移是被外加磁场的磁性诱导出来的，所以它的绝对大小依赖于外磁场强度。

化学位移是以对于某些标准物质共振频率的相对位移值来表示的。就质子共振来说在非水溶剂中的标准物质通常是四甲基硅(TMS)，它给出一个简单而尖锐的核磁共振线。我们以测得的共振频率 ν 来定义相对化学位移 δ 为

$$\delta=\frac{\nu\text{（参考）}-\nu\text{（具体的峰）}}{\nu\text{（参考）}} \tag{24.10}$$

式(24.10)中的相对化学位移与谱仪工作的磁场无关。δ 值以百万分之几表示，即 ppm。δ 越大，共振的低场位移越大。化学位移提供了一种分子结构里核的不同环境的目录。

碳的同位素 ^{13}C 出现在自然界的丰度达 1.1%，甚至无须同位素富集，就容易得到 ^{13}C 的核磁共振谱。由于 ^{13}C 核周围的电子云非常密集，从而增强了化学位移，所以 ^{13}C 核的化学位移比质子的大得多。在某些情况中，即使对特定的化学基团 ^{13}C 位移也扩大到相当大的范围，因此使精确地确定分子结构中基团的具体位置成为可能。表 24.2 列出了 ^{13}C 核磁共振谱化学位移的例子。

芳香环上的电子流在核磁共振中可产生相当大的化学位移。图 24.7 描绘出苯环的电

流和磁力线．它们的作用是产生在环平面上面和下面的屏蔽及在碳原子六边形外的环平面的去屏蔽．因此苯的环上质子的共振频率是向低值方向位移（低场位移）．这些环流位移已经用来阐明蛋白质结构中某些芳香侧链的确切位置和构象。

表 24.2　有机化合物的 ^{13}C 化学位移[a]

碳核		ppm	碳核	ppm
$>C=O$	酮	203—228	$-C\equiv C-$ 炔烃	74—92
$>C=O$	醛	185—208	$>C-C<$（季）	28—51
$>C=O$	酸	171—183	$>C-O\backslash$	72—83
$>C=O$	酯，酰胺	160—174	$>C-N<$	61—75
$-C\equiv N$	氰化物	117—123	$>CH-C<$（叔）	32—60
$>C=N$	杂芳香族	145—155	$-CH_2-C<$（仲）	22—44
$>C=C<$	烯烃	105—143	$-CH_3-C<$（伯）	5—29
$>C=C<$	芳香族	112—136	CH_3-Hal	2—28

a 相对于四甲基硅。

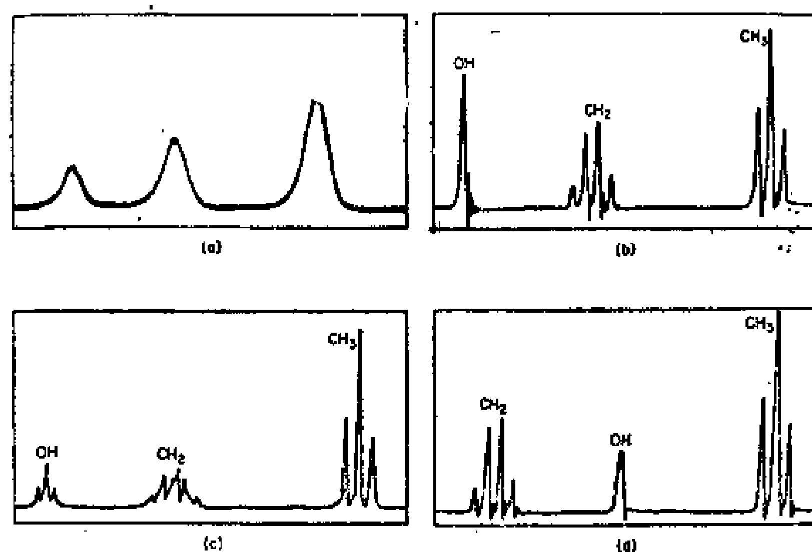


图 24.6　乙醇的核磁共振谱简图。

（a）40 MHz 低分辨率谱．峰的出现对应于 CH_3CH_2OH 中三种不等价的质子，峰的面积比是 3:2:1。

（b）痕量酸存在的乙醇谱．观察到 CH_2 和 CH_3 之间相互作用产生的自旋-自旋分裂，但是分子间的 OH 的质子交换非常迅速，以致观察不到它的共振峰的分裂。

（c）仔细纯化的干燥乙醇高分辨率谱．现在 OH 的质子峰由于与相邻两个 CH_2 质子相互作用而分裂成一个三重峰，CH_2 的质子共振的四重峰变成分辨较差的八重峰。

（d）$CDCl_3$ 中含 6% CH_3CH_2OH 的图谱．溶剂不是 H 键受体，出现在纯乙醇中的 H 键几乎全遭破坏．结果，OH 质子的化学位移大大地减少．H 键的作用是去掉质子受到的对外磁场的屏蔽．现在 OH 峰实际上出现在 CH_2 峰的高场方向。

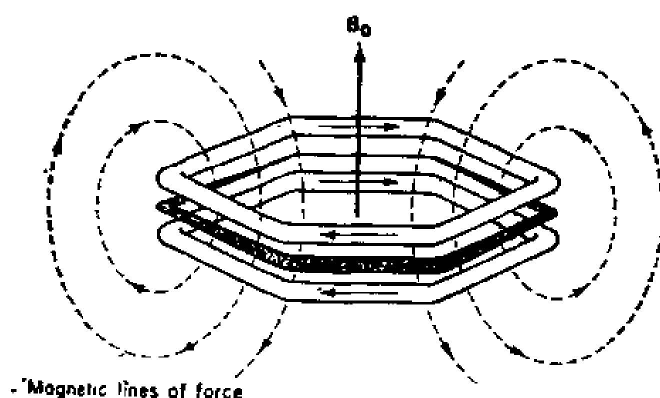


图 24.7　环流位移起因于芳香环的电子产生的磁场

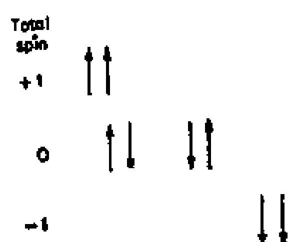
24.7　自旋-自旋分裂

当在高分辨率情况下取得图 24.6(a)的核磁共振谱时，就会像图 24.6(b)所示那样，CH_2 峰分裂成 4 条线，CH_3 峰则分裂为三条线。CH_2 和 CH_3 峰的分裂不是化学位移。由观察到的分裂并不依赖于外加磁场的强度变化这一事实证实了这个结论。这个效应是由于一组等价质子的核自旋(磁矩)和另一组的核自旋相互作用产生的。因而称它为自旋-自旋耦合。由于自旋相互作用引起的核磁共振的分裂可用自旋-自旋耦合常数 J)单位:Hz)来衡量。

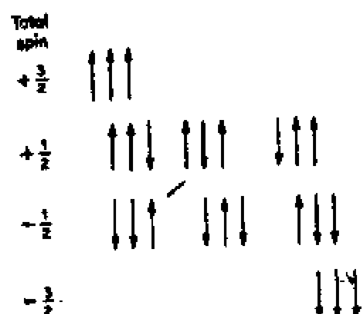
考虑 CH_3 基团中一个等价质子。相对于 CH_2 中两个质子 a 和 b，CH_3 中已知的那个质子可以怎样排布呢？共有 4 种可能方式：

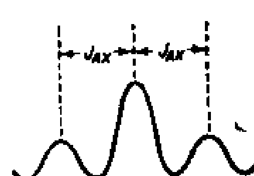
1. 自旋同时平行于 a 和 b；
2. 自旋同时反平行于 a 和 b；
3. 自旋平行于 a，反平行于 b；
4. 自旋反平行于 a，平行于 b。

CH_3 中 H 感受到的 CH_2 质子排布



CH_2 中 H 感受到的 CH_3 质子排布





Expected spectra

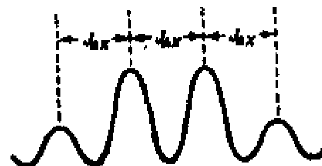


图 24.8　CH_3CH_2OH 核磁共振谱的自旋-自旋分裂。CH_2 的每个质子感觉到 CH_3 的4种不同自旋排布，以及 CH_3 的每个质子感觉到 CH_2 的 3 种不同自旋排布

后面两种排列明显有相同的能量。自旋-自旋相互作用结果是 CH_3 基团中的每个质子都能感受到 3 种略有不同的磁场，磁场大小依赖于它们和 CH_2 中质子自旋的相互关系。在磁场中的能级变成相距很近的三重态，共振信号分裂成具有强度比为 1:2:1 的 3 个部分，如图 24.8 所示。同样，CH_2 基团的质子也感受到略有不同的磁场，这种差别依赖于它的自旋与 CH_3 基团质子自旋的相互关系如何。如图 24.8 所示，可能存在 4 种不同的能量分布，共振谱是具有强度比为 1:3:3:1 的四重线。

CH_3 和 CH_2 的质子与 OH 基团中的质子相互作用的结果是什么？图 24.8 所示的每条线将能分裂成双重线，CH_2 的分裂比 CH_3 的分裂大，因为它更靠近 OH 基团。图 24.6(c) 的实验谱图确认了这些预测。我们同样还看到由于与 CH_2 相互作用使 OH 的质子分裂成 1:2:1 的三重线的共振谱。

如果往乙醇中加入痕量的酸，在共振谱中会出现显著的变化[图 24.6(b)]。OH 的三重线变成单重线，由于 OH 而引起的 CH_2 和 CH_3 的分裂消失了。酸的 H^+ 的作用像在不同分子的 OH 基团之间质子迅速相互交换的催化剂。这样，在任何已知构象中 OH 的寿命变得太短以致不允许对它们单独观察，人们仅仅能看到所有 OH 基团的平均结果。

CH_3CH_2OH 的情况属于 $J \ll \Delta\nu$ 的简单类型的谱，这里 $\Delta\nu$ 是两种为 J 自旋耦合的质子的化学位移之差。这称为*一级谱*。在一级谱中核自旋是微弱的偶合。微弱偶合的核用字母表相隔很远的字母标记，例如 CH_3CH_2 基团是 A_3X_2。

当 δ/J 大约小于 10 时，核是很强的自旋偶合，图谱变得非常难于解释。强烈耦合的核用靠近的字母标记，例如甲醇 CH_3OH 是 AB_3 体系。

图 24.9 显示了当自旋耦合变强时核磁共振谱如何改变的例子，它是计算所得的 $J=10Hz$，且 δ/J 是从 0 到 10 的 6 个不同值的谱。

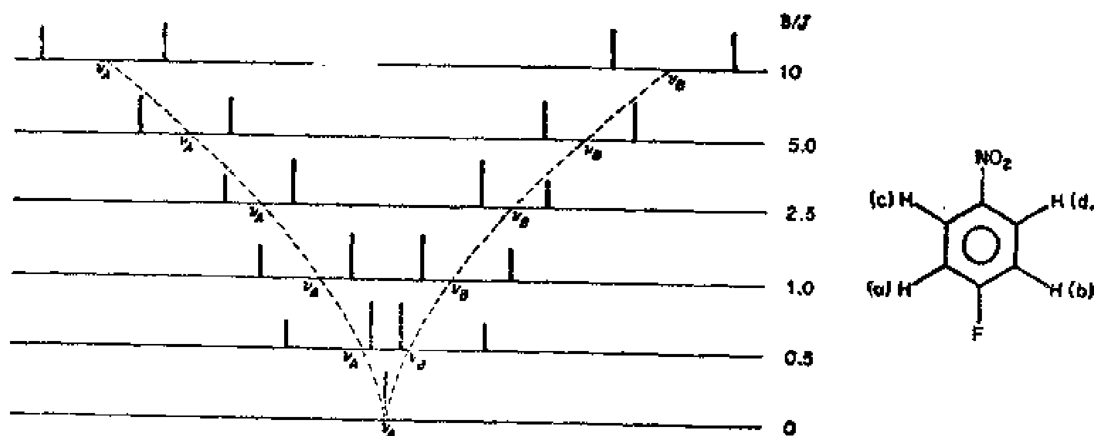


图 24.9 具有自旋-自旋耦合常数 J 与化学位移不同比值的 AB 体系的谱

如果核有相同的化学位移，称它们为*等化学位移的*，并用相同的字母标明，假如通过分子中的一个对称操作能把核相互交换，则这些核是等化学位移的。由于苯中所有的 H 是由六次对称轴相联系，因而它们是等化学位移的。与弛豫时间 T_1 相比较能非常迅速交换的核同样也是等化学位移的。

等化学位移的核不一定是等磁的。等磁的核必须严格地以相同方式与分子中每个其他核耦合。例如，观察一下对氟硝基苯。由于质子(a)和(b)是由平分分子的镜面相关连的，所以

他们是等化学位移的。质子(a)和(b)以一样的键距和键角与$F\left(I=\frac{1}{2}\right)$耦合。但是，质子(a)和(b)分别与质子(c)和(d)相耦合情况则不一样，因此它们不符合等磁性。同样，质子(c)和(d)不是等磁的。于是这个自旋体系是AA′BB′X(X是F)。(对于等化学位移的但不是等磁的核其标记是用打撇的字母。当然，由于$\Delta\nu=0$，这种类型的核必须是强烈耦合的。)

自旋耦合是由于一个核的磁偶极与另一个核的磁偶极之间相互作用产生的。一对磁偶极μ_1,μ_2之间在整个空间的相互作用能是

$$U\propto\frac{1}{r^3}\mu_1\mu_2(3\cos^2\theta-1)\tag{24.11}$$

此处r是它们之间距离，θ是它们之间的夹角。在晶体中这个作用能是自旋耦合的重要部分。然而，在流体里分子的随机滚动导致平均值$3\overline{\cos^2\theta}=1$，以致式(24.11)的直接偶极相互作用等于零。

还存在一个非直接的相互作用，它是通过介于两个磁偶极(核自旋)之间的化学键传递的。这个效应称为费米接触相互作用。它是起因于在s轨道中电子的波函数Ψ在核的中心具有有限值这一事实(见第364页)，因而在这种轨道中的电子能十分强烈地感受到核偶极。两个被化学键分开的核自旋通过键中一对电子自旋而相互作用：↑↓↑↓。耦合常数J依赖于对化学键的扭转角，因而能得到关于分子构象的信息。

2.8 动态核磁共振——测定反应速率

核磁共振光谱可用来测量某些快速反应的速率。此方法仅仅当反应物平均寿命τ的大小能与核磁共振监测出的核的弛豫时间T_1或T_2的大小相类似时才能应用。在实用的温度下许多反应速率包括构象改变、内旋转和质子转移的速率都属于这样的范围。为了使动力学的观察成为可能，在反应物和产物分子中的共振核的化学位移之间必须存在可测量出存在的差别。

作为一个例子，考虑图24.10所示的4,4-二甲氨基嘧啶在一系列不同温度的谱。除非围绕N—C键对环发生迅速的转动，否则两个甲基是不等价的。因此在旋转不能发生的低温出现两个不同的峰，并相距17.8Hz，相当于化学位移之差。当温度由228K上升到240K，内旋转变快，峰最初变宽，然后汇合成一个宽的单峰。当温度进一步从240K升高到265K，宽峰逐渐地变尖锐。在这种情况下非等价位置进行交换的反应就是内旋转。

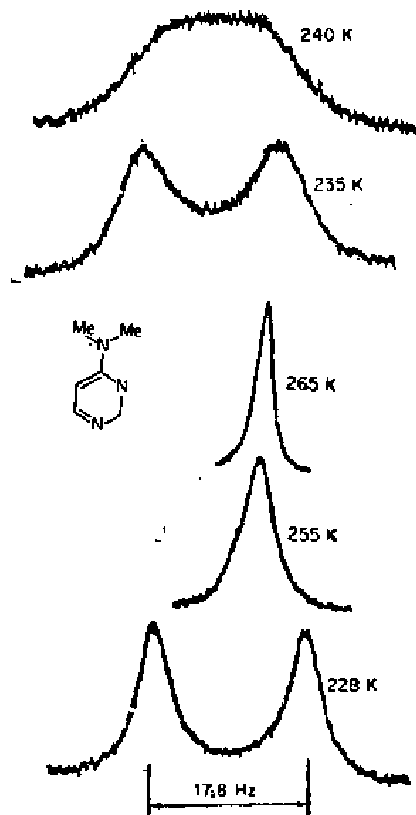


图24.10 4,4-二甲氨基嘧啶在100 MHz及各种温度时的图谱。这一系列图表明当甲基质子与任何其他核没有可觉察的耦合时基本是图24.6(a)形式的图谱。[经允许翻印于R.M. Lynden-Bell和R.K. Harris著*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*(London: Thomas Nelson & Sons Ltd., 1970)。光谱由A. R. Katritzky和G. J. T. Tiddy制作。]

对反应 A$\rightleftharpoons$B 物种 A 的平均寿命是 $\tau_R=k^{-1}$，此处 k_1 是交换的一级速率常数。这样，核磁共振峰的半高宽是 $\delta\nu=k_1/\pi$。在应用此关系计算 k_1 之前，我们必须减去在不存在交换时的自然线宽从而得到仅仅由于交换引起的净宽度。在另一个极端，处于高的交换速率其各别的峰重合在一起，线宽为 $\delta\nu=\pi(\nu_A-\nu_B)^2k_1^{-1}$，此处 ν_A 和 ν_B 是在低温时测量确定的峰 A 和 B 的各自频率。

例 24.5 由图 24.10 的谱计算在 228 K 和 255 K 时围绕 N—C 键转动的速率常数 k_1。自然线宽可取为 0.5Hz。估计内旋转能垒。

在 228 K，半峰宽是 $\delta\nu=4.29$ Hz。在 255 K，$\delta\nu=4.61$ Hz。在 255 K，$k_1=\pi(17.8\text{s}^{-1})/4.11\text{s}^{-1}=24\text{s}^{-1}$。在 228 K，$k_1=\pi(3.79\text{s}^{-1})=11.9\text{s}^{-1}$。由式(13.31)得 $\ln(24/11.9)=(E_a/R)(1/288-1/255)$，$E_a=53900\text{Jmol}^{-1}$（这个处理仅仅是近似的。）

24.9 Fourier 变换核磁共振

24.3 节描述的核磁共振波谱技术称为连续波(CW)核磁共振。一个更新的称为 Fourier 变换(FT)核磁共振的技术，对于给定的信噪比，可给出相同图谱，但时间节约很多。图谱一般以检测器上出现的辐射强度作为频率的函数形式 $I(\nu)$ 呈现。这个函数可以用称为 Fourier 变换的数学运算变换成由下式给出的时间函数 $F(t)$，

$$F(t)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{2\pi i\nu t}I(\nu)d\nu \tag{24.12}$$

相反，$F(t)$ 可用傅里叶逆变换变换回 $I(\nu)$，

$$I(\nu)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-2\pi i\nu t}F(t)dt \tag{24.13}$$

$F(t)$ 包含所有 $I(\nu)$ 所包含的波谱信息，反过来也一样成立。一个谱是处于时间域，另一个则处于频率域。用一个相当小的计算机只要几秒钟就能进行波谱的 Fourier 变换。这样自然会问，先测量图谱 $F(t)$ 然后再变换成通常的 $I(\nu)$ 方法是否可实用、这个过程的好处是什么？为了测量频率域的波谱要花大量时间，因为需要逐步扫描所要求的频率范围。然而，测量时间域的波谱仅需要大量的频率，并且可以在很短的时间间隔内把所有频率同时作用于样品。例如，代替用 15 min 去扫描波谱，在几秒钟内就能完成它。1966年，R.R. Ernst 和 W.A.Anderson 发表了 Fourier 变换核磁共振最早的文章。从此它变成核磁共振和其他各种光谱学中的标准技术。

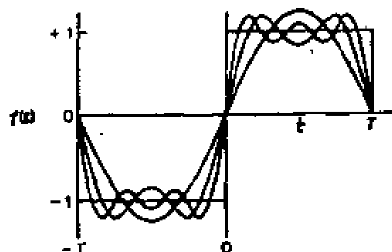


图 24.11 脉冲方波的Fourier合成。许多不同频率的正弦波叠加得到方波

激发时间域的核磁共振波谱所需要的频率谱带可应用在 xy 平面内射频源的短的近似方波脉冲得到。图 24.11 显示方波脉冲的 Fourier 合成，加和项越多，方波近似性就越好。相反，当方波 $F(t)$ 被分解成它的 Fourier 分量时，我们发现它包含一个由不同的谐振波相互叠加的整个波谱。应用方波脉冲于体系相当于应用具有不同频率谐振波的整个波谱。在脉冲 Fourier 核磁共振波谱仪中，脉冲 B_1 是由频率为 ν_0 的射频磁场发出的，在质子谱那样典型情况中它是 100 MHz。Fourier 分量是加到这载波频率上

或从其中减去。如果 t_p 是脉冲长度（例如(100 μs)，样品接收的频率范围约是 $\nu_0 \pm 1/t_p$，在本例中是 100MHz±10kHz。脉冲长度选择远小于所观察核的纵向弛豫时间 T_1。[为什么?]

当 B_1 脉冲终止，在 xy 平面的磁化作用开始衰退。这个过程称为自由诱导衰退(FID)，

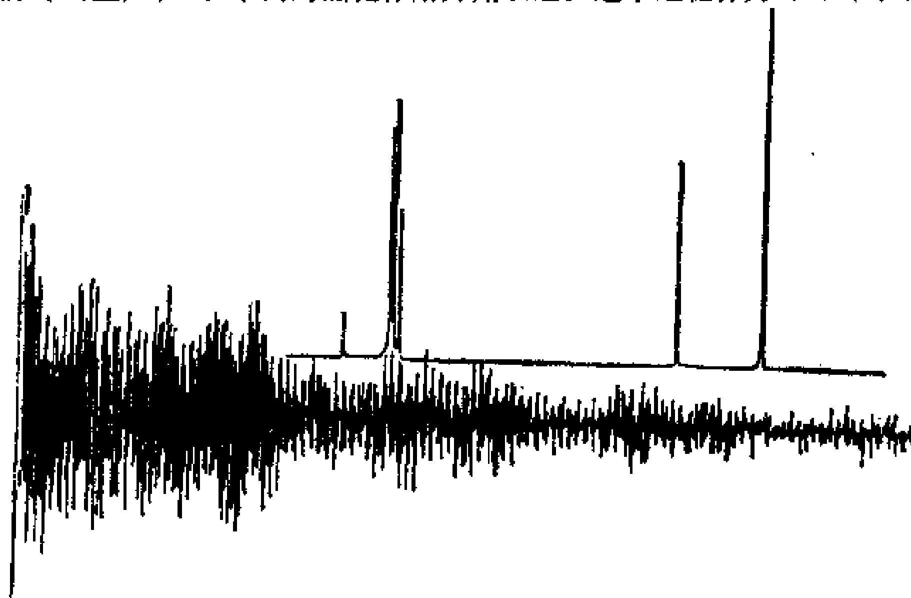


图 24.12 自由诱导衰退(FID)：N,N-二甲基苯胺的 ^{13}C 时间域的波谱及变换到频率域的波谱。[经允许摘自 K. Müllen 和 P. S. Pregosin, *Fourier Transform NMR Techniques*. Copy right Academic Press Inc.(London)Ltd.,1976]

因为在外加射频场不存在时核将自由地围绕 B_0 进动。检测器沿着确定的轴，如 y 轴，并调谐去检测始终作为参考频率的固定频率 ν_0。自由诱导的信号在 xy 平面内旋转，并交替地与参考信号同相和异相。图 24.12 显示了典型核磁共振谱的最后的 FID 形式，在此图谱中同时记录了若干个不同化学位移的 ^{13}C 核。

为了提高信噪比(S/N)，可以将连续不断的脉冲加到样品上。把 FID 收集到计算机里，平均以后进行 Fourier 变换从而给出 $I(\nu)$ 图谱。在蛋白质的 ^{13}C 核磁共振谱的场合，可以将多到 100000 个脉冲进行平均。

24.10 电子自旋共振

电子自旋共振(esr)还称为电子顺磁共振(epr)。所用理论类似于核磁共振，但它是研究未配对电子的自旋而不是核自旋。未配对电子出现在过渡金属络合物、晶体的缺陷位置和色中心、自由基和三重态之中。

电子自旋量子数 m_s 给出自旋在磁场方向的分量。与式(24.4)相似，相邻能级($\Delta m_s = \pm 1$)的能量间隔是

$$\Delta\epsilon = h\nu = g\mu_B B_0 \qquad (24.14)$$

此处 μ_B 是玻尔磁子，g 是 g 因子。自由电子的 $g=2.00232$。体系的共振频率 ν 直接正比于磁通量密度 B_0。对于自由电子，$B_0=0.3354$ T 时，由式(24.14)得

$$\nu = \frac{\Delta\epsilon}{h} = \frac{g\mu_B B_0}{h} = \frac{(2.00232)(9.2741\times10^{-24}\text{JT}^{-1})(0.3354\text{T})}{6.626\times10^{-34}\text{Js}}$$

$$= 9.40\times10^{9}\text{ Hz} = 9.40\text{ GHz}$$

此频率处于微波区的 X 频带中。

例 24.6 经光照的 MgO 样品处于磁通量密度为 .16290 T 的磁场中，在频率为 9.41756 GHz 处有一强的电子自旋共振线。问此线的 g 值是什么？

由式(24.14)得：$g = h\nu/\mu_B B_0$。

$$g = \frac{(6.6262\times10^{-34}\text{Js})(9.41756\times10^{9}\text{Hz})}{(9.27408\times10^{-24}\text{Am}^2)(0.16290\text{T})} = 4.1306$$

（$T = kgs^{-2}A^{-1}$。共振是由于 Fe^{3+} 离子引起的。）

简单的式(24.14)可应用于各向同性的样品，也就是没有方向特性的，例如液体溶液。对于各向异性体系，例如晶体，共振频率依赖于晶轴对通量密度矢量 $\mathbf{B}_0$ 的取向。任何各向异性体系都可用三个互相垂直的轴 X, Y 和 Z 来描述。当 $\mathbf{B}_0$ 沿着这些方向时的 g 值可表示为 g_{xx}，g_{yy} 和 g_{zz}。如果体系具有轴对称性，沿着轴的 g 值是 $g_{//}=g_{zz}$，且 $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$。

图 24.13 画出电子自旋共振波谱仪的示意图。雷达用速调管被开发用在 9.4 GHz 的 X 频带、24GHz 的 K 频带和在 35 GHz 的 Q 频带范围内使用。电子自旋共振波谱仪就是利用这些辐射源工作的，并且大磁体的磁通量密度是可变化的（用辅助线圈），变化是围绕使具有未配对电子的样品进入共振的对应 B_0 值进行。现代波谱仪经常使用回波（反射波）共振器作为微波源，它们允许频率在相当大的范围内变化。

微波辐射是通过波导管引导的.波谱仪的关键部件是图 24.13 所示的幻 T 形的波导管，它的作用相当于微波的桥梁。在没有共振的条件下当可调节的负载对于样品腔处于平衡时，没有辐射通过桥臂探测器。当磁扫描线圈使样品共振时，桥路脱离平衡，信号传导到

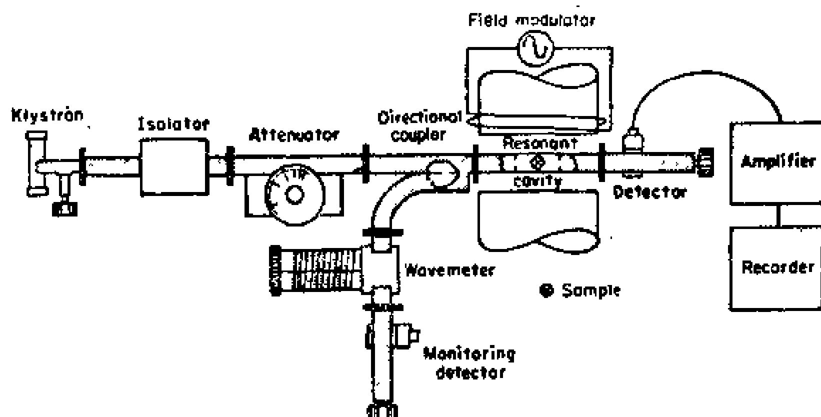


图 24.13 X 频带自旋共振波谱仪的示意图。[摘自 J.E.Wertz和 J.R.Bolton的*Electron Spin Resonance*. Copyright 1972 McGraw-Hill Book Company. 使用得到 McGraw-Hill图书公司允许。]

探测器。实际上，微波源被给以（例如 100KHz 的）正弦波调制，因此探测到的信号是在这个调制频率范围内变化。通常探测器响应出的是吸收变化率，也就是吸收线对时间的一级微商。图 24.14 显示了这种类型的典型谱线。

在通量密度为 B_0 的磁场中电子处于较低和较高状态的能量差比核磁共振中的要大得多，以致式(24.6)中对应于基态超额集居数的波尔茨曼因子大约是 10^{-3}（而不是核磁共振时的 $1/10^5$）。因此，电子自旋共振对于自旋的探测是非常灵敏的技术，事实上 10^{-11} mol 的自由基或其他顺磁物质就能给出可测量的信号。因为电子比核更多地暴露于起伏变化的磁

场，所以电子自旋共振的自旋-自旋弛豫时间 T_2 比核磁共振短得多。因此，在电子自旋共振谱中的吸收峰比核磁共振中的要宽得多，大约相当于 500 kHz 和几个赫兹之比。

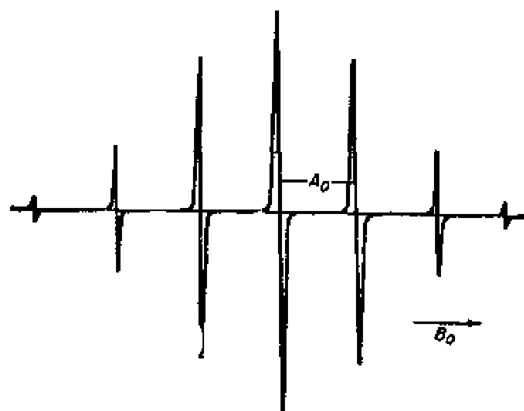


图 24.14 苯的自由基离子 $C_6H_6^-$ 的电子自旋共振谱

24.11 核超精细结构相互作用

如果作用在未配对的电子上的磁场仅仅是外磁场 B_0，那末电子自旋共振谱将总是由其 g 因子值所指定的频率的单线组成。然而，事实上电子自旋也与在它附近的任何核自旋磁矩相互作用。结果，这种*核超精细结构相互作用*把孤电子的单一自旋共振线分裂成一组谱线（图 24.15）。

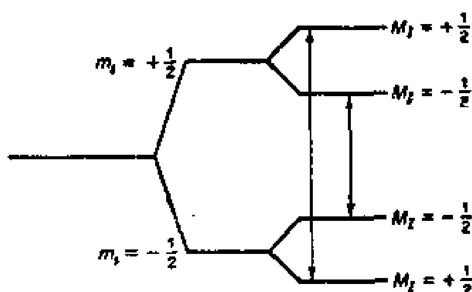


图 24.15

例如，考虑在通量密度为 B_0 的外磁场中一个与单质子$\left(\text{自旋 } M_I=\pm\frac{1}{2}\right)$相互作用的单电子$\left(\text{自旋 } m_s=\pm\frac{1}{2}\right)$。图 24.15 画出最后结果的四个能级和允许的跃迁。选择定则*是 $\Delta m_s=\pm1$，$\Delta M_I=0$。两个允许跃迁的能量是

$$\Delta\epsilon=h\nu=g\mu_B B_0\pm\frac{1}{2}hA_0 \tag{24.15}$$

此处 A_0 是各向同性的超精细结构耦合常数。假如电子自旋与自旋为 I 的核相互作用，存

* 光子角动量为 $h/2\pi$。如果有与电子自旋共振频率共振的光子被吸收，$\Delta m_s=+1$，电子自旋角动量增加 $h/2\pi$，同时光子的角动量 $h/2\pi$ 消失了。因此 ΔM_I 必须等于零来保持整个体系的总角动量守恒。

在 $(2I+1)$ 条等强度的电子自旋共振线。这个处理适用于液相或气相体系；在晶体中相互作用变成各相异性，并且还必须考虑它和晶体取向的依赖关系。

例 24.7　Na 的 $A_0 = 886\mathrm{MHz}$。钠原子基态是 ^2S 和 $I = 3/2$。假如 $g = 2.0022$，计算在固定微波频率 9.300 GHz 时对于 Na 原子单个未配对电子自旋共振的 B_0 值。

各向同性超精细结构相互作用使电子自旋共振线分裂成四条线。由式 (24.15) 得，共振条件是

$h\nu_0 = g\mu_B B_0 + hA_0 M_I$，其 $M_I = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$。因此 $B_0 = h(g\mu_B)^{-1}[\nu_0 - A_0 M_I]$。

$$B_0 = \frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{Js}}{(2.0022)(9.274\times10^{-24}\mathrm{Am^2})}[9.300\times10^{9}\mathrm{s^{-1}} - 8.86\times10^{8}\mathrm{s^{-1}}M_I]$$

$$= 3.568\times10^{-11}[9.300\times10^{9} - 8.86\times10^{8}M_I]\mathrm{T}$$

对于 $M_I = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$，$B_0 = 0.2844, 0.3160, 0.3476$ 和 0.3792 T。(注意：在固定频率去计算共振场时必须同时指定 g 和 A_0。)

24.12　自由基的波谱

当电子自旋与多于一个的等价核磁距相互作用时，超精细结构分裂给出的谱线图样与在核磁共振(24.7 节)中看到的一级自旋-自旋相互作用的相类似。在有机自由基波谱中还发现有趣的例子。自由基在许多反应中是作为中间体产生的，特别是氧化和还原反应，当然它们还常在光化学反应中生成。

例如，苯还原得到苯自由基负离子 $C_6H_6^-$。图 24.14 表示出这个物种的波谱。$C_6H_6^-$ 的 g 值是 2.0025。图谱由相对强度为 1:6:15:20:15:6:1 的 7 条等距离谱线组成。分裂是由于未配对电子自旋与 $C_6H_6^-$ 环上 6 个质子的核自旋之间磁相互作用引起的。质子自旋的可能排布是

	统计权重 $(N!/N_1!N_2!)$	
↓↓↓↓↓↓	1	↑↑↑↑↑↑
↑↓↓↓↓↓	6	↑↑↑↑↑↓
↑↑↓↓↓↓	15	↑↑↑↑↓↓
↑↑↑↓↓↓	20	

具有确定数目向上和向下的自旋的分布数决定每条谱线的相对强度。

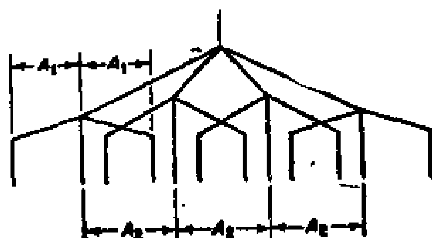
我们立即能从波谱看到，在 $C_6H_6^-$ 的一个 π 轨道中的单个未配对电子是等几率密度(或自旋密度)出现在所有 6 个环质子上。超精细分裂的大小(也就是自旋-自旋相互作用的大小)正比于在质子位置处的自旋密度。

例 24.8　乙苯自由基 C_2H_5 的电子自旋共振谱如下：



解释观察到的谱线图样。

由于两个CH_2质子引起的超精细结构分裂得到强度比为1:2:1的三重线。每一部分再由CH_3质子的作用进一步分裂成强度比为1:2:2:1的四个部分。最后图谱是：



习 题

1. ^{13}C核的核磁子磁矩为0.70216，问它的磁旋比和g_N因子是多少？核的角动量最大值和它在磁场方向最大分量 的大小各是多少？这些值和电子自旋的值相比较如何？
2. 设想在10T的磁场中有一^{10}B核，问允许的能级是什么？在100 K时最低能级与最高能级的集居数在平衡时差值将是多少？
3. 描绘出在下列情况中你将预计的核磁共振谱(a)在溴代异丙基中的质子；(b)二甲基乙胺中的质子；(c)在PF_3中的F核；(d)在PF_3中的^{31}P核。在每种情况中定性地画出谱线位置和相对强度，并用合适的符号指出波谱中所示的各种图形的起源。假设在室温和使用7.0 T波谱仪；如果你需要作出附加的假设，请明确地指出。
4. 在40 MHz和室温时的二甲基甲酰胺的质子核磁共振谱如下：



双重线B,C可能是由化学上不同的基团或自旋-自旋耦合产生的。(a)在这种情况下波谱中什么特征立即排除了上面解释中的一个？(b)解释谱线A,B,C的起源，你如何预期在更高温度时将出现的图谱？

5. 描绘出对于下列情况你所预期的核磁共振谱(a)氯代异丙烷，(b) 用在7.2T工作的超导核磁共振波谱仪中的叔丁醇。提出估计的化学位移，自旋-自旋分裂和谱线的相对强度。
6. 电子自旋共振波谱仪在24 GHz的K频带工作。问所需磁场的强度(B_0值)将是多少？在300 K检测自由基，问具有自旋量子数分别为$m_s=\pm\frac{1}{2}$的自由基相对数目是多少？假如$10^{-11}mol\cdot dm^{-3}$自由基就可被检测出，那末每升中较高和较低状态的自由基分别是多少？
7. 苯的自由基阴离子的$g=2.0025$，问在磁感应B_0为多大的磁场中，其中心的电子自旋共振频率为9.350 GHz？
8. 氢原子中电子的$g=2.0032$，在9.250GHz的波谱仪中H的两条谱线出现在357.3和306.6 mT处。计算氢的超精细结构耦合常数。
9. 描绘出自由基CH_3和CD_3的电子自旋共振谱的外貌。

10. 在 40MHz 的 $F_2BrC—CBrCl_2$ 的氟的核磁共振图谱如下。定性解释图谱随 T 的变化。



估计在此化合物中 C—C 键的旋转势垒的大小。

11. 在 HD 的核磁共振谱中，有多少条谱线出现在 (a)H 谱中? (b)D 谱中? 其耦合常数是 $J = 43.0$Hz.

12. 在 CH_3D 中 H 和 D 之间的耦合常数是 1.9Hz。问 CH_4 中两个 H 之间的耦合常数是多少? 描绘出 CH_3D 和 CH_4 的质子核磁共振谱。

13. 在 1,4-二溴丁烷中，C_2 的一对质子在磁性上是否与 C_3 上的一对等价? C_2 的一对质子在磁性上是否等价?

14. 磁矩 μ_B 的电子在通量密度 B 的磁场中有两个允许能级 $\pm\mu_B B_0$ 计算自旋体系分别在 4K 和 200K 时的平均能量。给出在 0 和 500 K 之间作为 T 的函数的配分函数。

15. 假设质子核磁共振峰的强度正比于在磁场中较低能级和较高能级的集居数之差。在 100 MHz 和 290 K 观察波谱。样品和时间不变，在 400 MHz 时重新测量图谱。问这两次测量中，典型谱线的强度差别是多少?

第 25 章 对称性

对称一词出自希腊语，意思为“相互重合”。由古典的希腊雕刻家和建筑师发现的对称性的概念也可以应用于分子结构和晶体，而在分子光谱的研究中特别有用。本章只是对称操作群基本理论的介绍，并不涉及这一重要课题的对称处理。不给出一般的证明而只是给出一些对称群的简单例子，通过对这些例子的说明引出一些重要的概念。

25.1 对称操作

一种对称操作可变换一种空间的排列，如分子经变换后成为与原来的那种排列不可分辨。如图 25.1 中的氨分子，存在 6 种不同的对称操作，通过对称操作产生的氨分子结构与原来的结构完全一致。图 25.1 指出了这种对称操作，为了便于描述，其中三个H原子分别标记为A，B，C。施于氨分子上的对称操作如下。

1. E 为恒等操作，该操作使每一点都不变。

2. C_3 为沿垂直穿过N原子的三重轴的旋转。这一操作将一个代表点沿正方向（顺时针方向）转动 $\frac{2\pi}{3}$ rad(120°)，C_3 叫做三重转动，因为当此操作重复三次时图像回复到原来的位置。

3. $\overline{C_3}$ 为沿垂直穿过N原子的轴的三重旋转，这个操作将一个代表点向逆(逆时针)方向转动 $\frac{2\pi}{3}$ rad(120°)。（这个操作也可记为 C_3^2，两次连续操作 C_3 得到 $\frac{4\pi}{3}$ 的正方向转动。）

4. σ_1 为镜面反映，该镜面垂直于三个 H 原子所形成的平面并通过 N 原子和 H_C 原子。这操作将一个代表点移动到平分三角形 $H_AH_BH_C$ 顶角 H_C 的平分线的另一边等距离处。

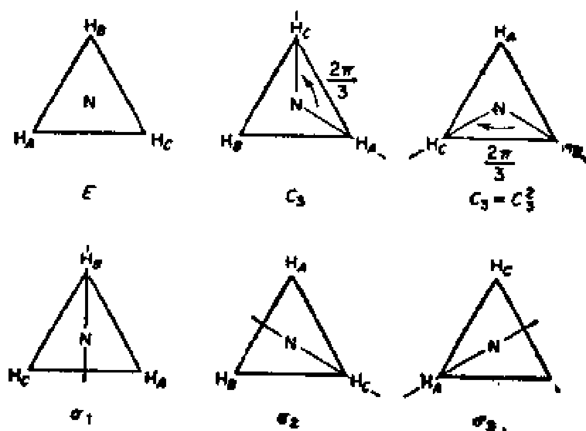


图 25.1 NH_3 分子（C_{3v} 点群）的对称操作

5. σ_2 是类似 σ_1 的一种操作，只是平分顶角 H_B 的平面的反映。

6. σ_3 也是类似 σ_1 的一种操作，只是平分顶角 H_A 的平面的反映。

在其他结构中还将遇到更多的对称元素，但首先让我们考查以上 NH_3 分子中所列出的一组元素的某些性质两个对称操作的乘积 AB 定义为首先进行操作 B，在其结果上再进行操作 A如果考查 NH_3 中一组 6 个对称操作元素两两之间的所有乘积 AB，可以发现任意两个操作的乘积总是与原来一组对称元素中的操作之一等效这个规律可从一组对称操作的乘法表(表 25.1)中看出

这表遵循一个惯例，行与列的交叉点给出了行元素 R 和列元素 C 的乘积 RC。从表可见，RC 不一定等于 CR，当然也可能相等，当 $RC=CR$ 时，称 R 和 C 为*可交换的*。[C_3 和 C_3^2 可交换吗？σ_1 和 C_3 呢？]

表 25.1 C_{3v} 对称群的乘法表

操作 R	操作 C					
	E	C_3	$\overline{C_3}=C_3^2$	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	$\overline{C_3}$	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	$\overline{C_3}$	E	σ_3	σ_1	σ_2
$\overline{C_3}=C_3^2$	$\overline{C_3}$	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	$\overline{C_3}$
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	$\overline{C_3}$	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	$\overline{C_3}$	E

25.2 群的定义

满足以下条件的一组元素构成一个群：

1. 取一组元素中的任意两个元素的乘积 AB，其结果也是这一组元素中的一个元 C，$AB=C$；
2. 一组元素中包含一个恒等元素 E，这样对每一个元素 A 存在以下关系 $EA=AE=A$；
3. 每一个元素A 具有一个逆元 A^{-1}，该逆元也是这一组元素中的一个元，$A^{-1}A=AA^{-1}=E$；
4. 乘法的结合律成立，$A(BC)=(AB)C$。

考查 NH_3 对称操作的乘法表指明，它们构成一个群，为了与以后所用的标记相一致将这个特殊的群记为 C_{3v}。

一个群中元素的任何集合如果满足所有群的假设称为原来群的*子群*。[从 25.1 乘法表，选出 C_{3v} 的子群。]

NH_3 的每一个对称操作，都使 N 原子的位置保持不变。一个对称操作群，在每一对称操作下都使一个点始终保持不变，这样的群称为*点群*。所有的分子结构的对称群都是点群，属于 C_{3v} 点群的其他分子还有氯甲烷和三氯甲烷。

如果 A 和 X 是一个群中的两个元，$Y=X^{-1}AX$ 也是这个群中的一个元，我们称 Y 是对元 A 进行相似变换的结果。如果允许 X 依次变为群的每一个元得到一组 Y 的集合称为群的类。

例 25.1 将 C_{3v} 群的元素分成类。

所有的操作都列在表 25.1 的乘法表中。当 $A=E$，对群的每一个元 X 进行相似变换得 $X^{-1}EX=E$。

这样，E 形成的类只含有其本身一个元。当 $A=C_3$，得到以下结果：

$$X=E \qquad Y=E^{-1}C_3E=C_3$$

$$X=C_3 \qquad Y=C_3^{-1}C_3C_3=C_3$$

$$X=\overline{C}_3 \qquad Y=\overline{C}_3^{-1}C_3C_3=\overline{C}_3E=\overline{C}_3$$

$$X=\sigma_1 \qquad Y=\sigma_1^{-1}C_3\sigma_1=\sigma_1^{-1}\sigma_3=\sigma_1\sigma_3=\overline{C}_3$$

$$X=\sigma_2 \qquad Y=\sigma_2^{-1}C_3\sigma_2=\sigma_2^{-1}\sigma_1=\sigma_2\sigma_1=\overline{C}_3$$

$$X=\sigma_3 \qquad Y=\sigma_3^{-1}C_3\sigma_3=\sigma_3^{-1}\sigma_2=\sigma_3\sigma_2=\overline{C}_3$$

这样，C_3和$\overline{C}_3$形成了 C_{3v} 群的一类。类似地，σ_1,σ_2 和 σ_3 形成另一类。总共有三类：$(E),(C_3,\overline{C}_3),(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)$。

25.3 其他对称操作

除了恒等操作 E，n 重旋转轴 C_n 和反映面 σ 以外，在分子中还存在其他两种类型的对称操作。

1. 旋转反映　这操作是使一代表点绕一轴旋转 $2\pi/n$ 角度然后，在垂直于该轴的镜面 σ_h 中反映。这些操作与次序是无关的。旋转反映操作用符号表示可写成 $S_n=\sigma_nC_n$，甲烷是含有 S_4 轴分子的一个例子，如图 25.2。

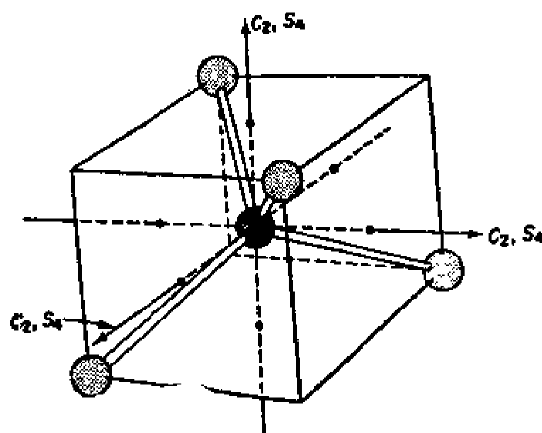


图 25.2　甲烷 CH_4 模型，标出了 C_2 与 S_4 轴重合

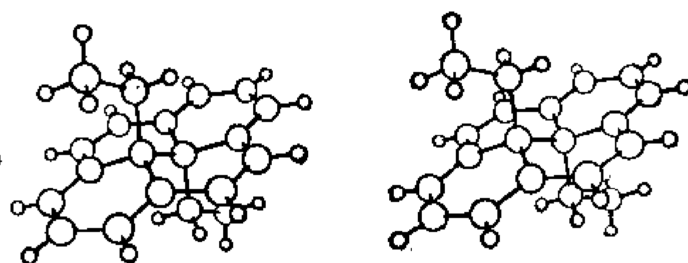


图 25.3　*Trans*-15，16-*diethyldihydropyrene* 分子，具有一个对称中心，没有其他对称元素，属 S_2 点群。[引自 *Symmetry: A Stereoscopic Guide for Chemists* I.Bernal，W. C. Hamilton 和 J.S. Ricci 等著，W.H.F reeman and Company，1972.]

2. 对称中心 O的反演用 i 标记。这操作把代表点 P 变到 P' 点，PP'与O点等距离，OP'的方向在PO的延长线上。反演中心等价于二重旋转反映轴，$i=S_2$。图 25.3 给出了含有对称中心的分子的例子。

至此，我们已列举了分子中可能产生的所有对称元素，现将其归纳于表 25.2 中。这些元素可以形成许多不同的群即分子点群。如果认为分子中的核处于平衡位置，就可以把每一个分子归入一个确定的点群。

表 25.2 对称元素和对称操作

符号	对称元素	对称操作
E	恒等	不改变(恒等操作)
C_n	n-重旋转轴	$2\pi/n$* 的旋转
σ	反映面	反映
i	反演中心(对称中心)	反演
S_n	n-重旋转反映轴	$2\pi/n$ 的旋转和在垂直于轴的平面上的反映

* 注意，对于圆柱型对称 $n=\infty$。

25.4 点群表示法

在 Schoenflies 符号表示法中，每一个点群用一个符号标记，该符号由大写字母和下标组成，大写字母表示主要的对称元素，如下：

- **C** 只有一个旋转轴
- **D** n个旋转轴垂直一个主旋转轴
- **S** 旋转反映轴
- **T** 以四面体为基础的对称性
- **O** 以八面体为基础的对称性
- **I** 以二十面体为基础的对称性

下标指出主轴的阶 n 和对称所发生的平面

- **s** 只有对称面
- **i** 只有对称中心
- **n** 只有旋转轴
- **nv** 包含主旋转轴的对称面σ_v
- **nh** 垂直主旋转轴的对称面 σ_h
- **nd** 包含主轴并且平分垂直于主轴的两个二重轴之间的夹角的对称面

图 25.4 例举出一些属于 D_5 和 D_{5h} 的分子。图 25.5 指出属于不常见的点群 I_h 的 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子。

用图 25.6 列出的步骤系统地确定分子的点群是简便的。

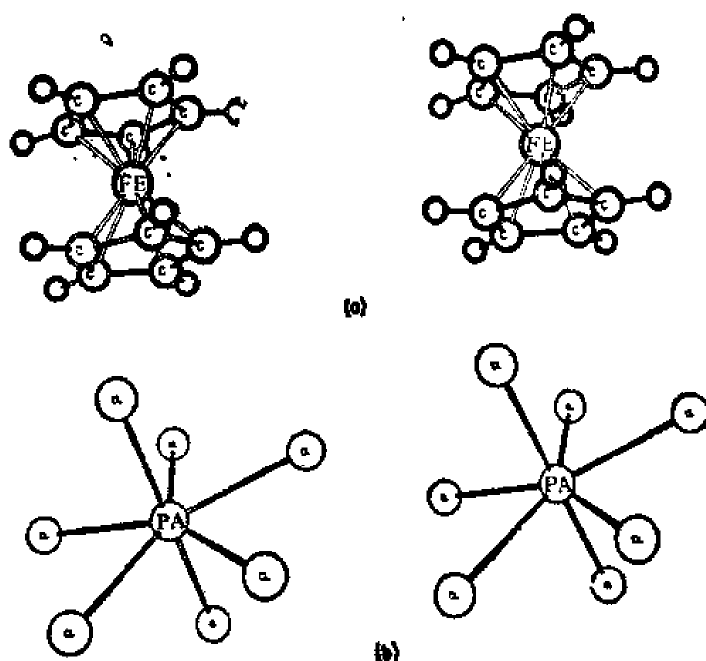
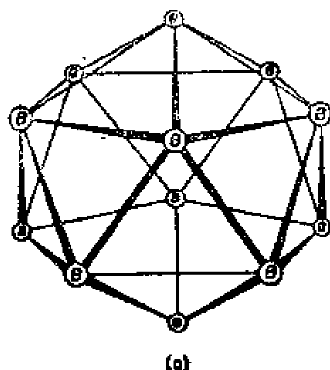


图 25.4 (a)Biscyclopentadienyl iron(Ⅱ),$(C_5H_5)_2Fe$,属于 D_5 点群,五重轴 C_5 通过 Fe 原子和环的中点,五个二重轴 C_2 垂直 C_5 通过 Fe. (b) Protactinium heptachloride 属于 D_{5h}.除 D_5 元素以外,D_{5h} 有垂直 C_5 的镜面和五个垂直的镜面.一个平分 Pa 平面中每一个 Cl 原子对.[引自 I.Bernal,W.C.Hamilton 和 J.S.Ricci 等著, Symmetry, *A Stereoscopic Guide for Chemists*,W.H.Freeman and Company,1972.]

25.5 点群和分子性质

分子的对称元素可以限制分子的性质,分子的偶极矩 μ 就是一个例子. 只有属于 C_s, C_n 或 C_{nv} 点群之一的分子具有永久偶极矩.(在所有其他的分子点群中,都存在一个相应于将分子颠倒的对称元素,显然地,将分子颠倒以后,偶极矩向量不能与它原来的方向



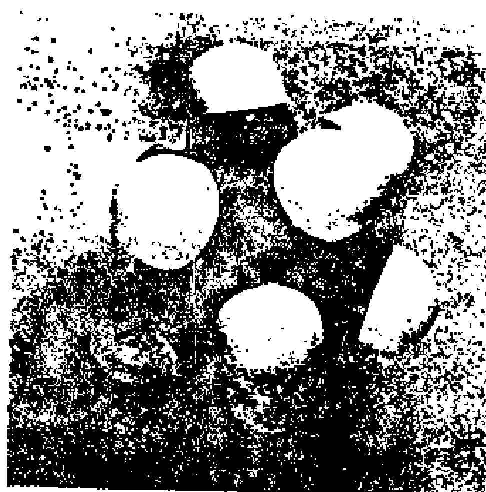


图 25.5 (a)在二十面体$[I_h]$ $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子中硼原子的排列. (b)$B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子的模型.

一致．）对于 C_n或 C_{nv} ($n>1$)，μ 必须在对称轴的方向；对于 C_s，μ 必须在对称平面内．

旋光性的产生与分子的对称性是密切相关的，只有那些不存在旋转反映轴 S_n，反演中心 i 或对称面 σ_n 的分子才能展现出旋光性，因为 S_2 轴相当于一个反演中心，S_1 轴相当于反映面 σ_h，这规律可以简化为：只有不存在任何旋转反映轴 $S_n(n\geq 1)$的分子才具有旋光性．

以下点群具有旋光活性：C_n，D_n 和 T．注意，不存在对称中心并不一定意味着有旋光性，属于 S_4 点群的分子没有对称中心，但仍不具有旋光性，图 25.7 是一个例子．

25.6 对称操作的向量变换

对称元素的物理表示如转动、反映等引导出分子点群的许多性质，但理论的进一步发展要求有一种由对称操作产生变换的数学表式．以一套笛卡尔轴 X,Y,Z 为基准，分子中每一个原子 i 的坐标可用 x_i,y_i,z_i 表示，如果每一个原子都用这些坐标给定，则这些分子位置和方向就准确地被确定了．坐标 x_i,y_i,z_i 确定了从原点到指定原子 i 的向量的位置，这个向量可写成：

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

如果这分子服从一种对称操作，将坐标 $x_iy_iz_i$ 变换到某一个新的值 x'_i,y'_i,z'_i 坐标变换总可以写成通常形式的一组线性方程

$$x'_i=a_{11}x_i+a_{12}y_i+a_{13}z_i$$
$$y'_i=a_{21}x_i+a_{22}y_i+a_{23}z_i$$
$$z'_i=a_{31}x_i+a_{32}y_i+a_{33}z_i$$

通常把这样的线性变换表示为

$$\begin{pmatrix} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

新的向量是由原来向量乘以变换矩阵得到．对某给定分子的所有向量其变换矩阵都是相同的，该变换矩阵也适用于一般的向量(x,y,z)．如果可以用变换矩阵来表示所有的对称操作，那么我们就可以用这些矩阵来表示点群．

恒等操作 E 是形式处理，相应的矩阵为

$$E\rightarrow\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (25.1)$$

接下来考虑镜面 σ 中的反映操作，图 25.8 指出一套笛卡尔轴，$\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{k}$ 为沿三个轴的单位向量，向量 $\mathbf{k}$（z 轴）包含在与 $\mathbf{i}$ 向量（x 轴）成 β 角的镜面中，现在考查对称操作 σ 如何在每一个单位向量上作用，变换后的向量用 σ_i、σ_j、σ_k 标记，从图上可找到，

$$\sigma_i=(\cos 2\beta)\mathbf{i}+(\sin 2\beta)\mathbf{j}+(0)\mathbf{k}$$
$$\sigma_j=(\sin 2\beta)\mathbf{i}+(\cos 2\beta)\mathbf{j}+(0)\mathbf{k}$$
$$\sigma_k=(0)\mathbf{i}+(0)\mathbf{j}+(1)\mathbf{k}$$

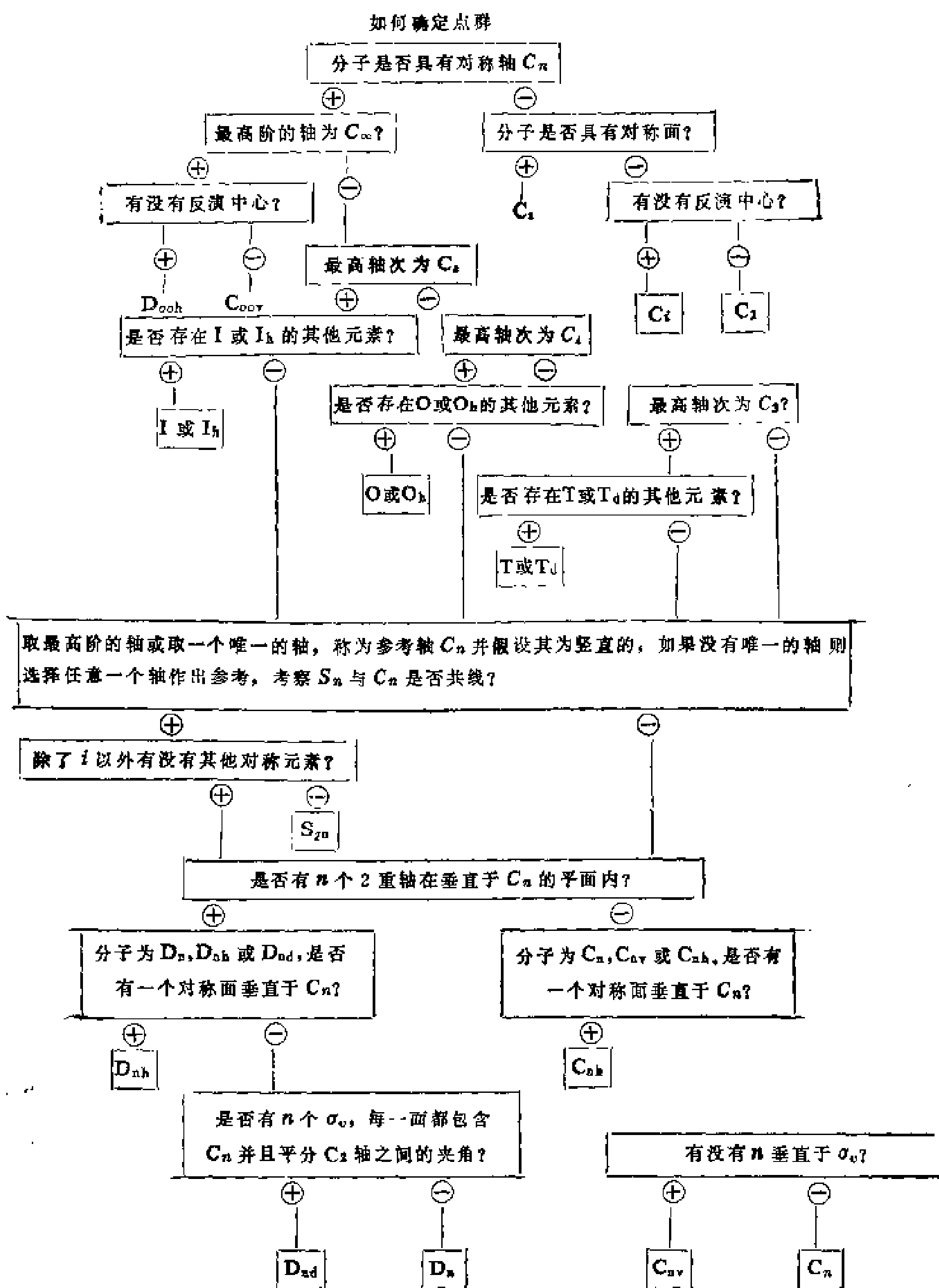


图 25.6 系统鉴定分子点群的方法的程序方框图

σ 的变换矩阵为

$$\sigma \to \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{25.2}$$

其次考虑绕轴的旋转操作，即直接沿 $\mathbf{k}$ 向量，图 25.9 指出 $C(\alpha)$为绕 k 轴旋转 α 角的操作，这些单位向量变换为新向量 C_i、C_j、C_k，如下：

$$C_i = (\cos\alpha)\boldsymbol{i} - (\sin\alpha)\boldsymbol{j} + (0)\boldsymbol{k}$$

$$C_j = (\sin\alpha)\boldsymbol{i} + (\cos\alpha)\boldsymbol{j} + (0)\boldsymbol{k}$$
$$C_k = (0)\boldsymbol{i} + (0)\boldsymbol{j} + 1(\boldsymbol{k})$$

$C(\alpha)$用矩阵表示为

$$C(\alpha) \to \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{25.3}$$

[写出与位于 XYZ 轴原点上的对称中心的反演操作相应的矩阵。]

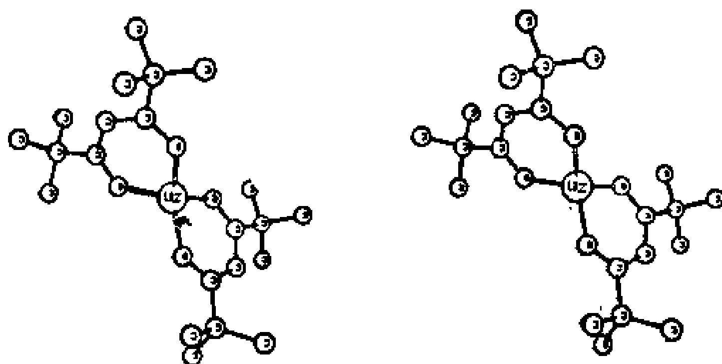


图 25.7 $Zn[(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot COC(CH_3)_3]_2$ 分子属于 S_4 点群。虽然没有对称中心，分子仍没有旋光性。[引自 I.Bernal, W.C.Hamilton 和 J.S.Ricci 等著，*Symmetry, A Stereoscopic Guide for Chemists* W.H.Freeman and Company, 1972.]

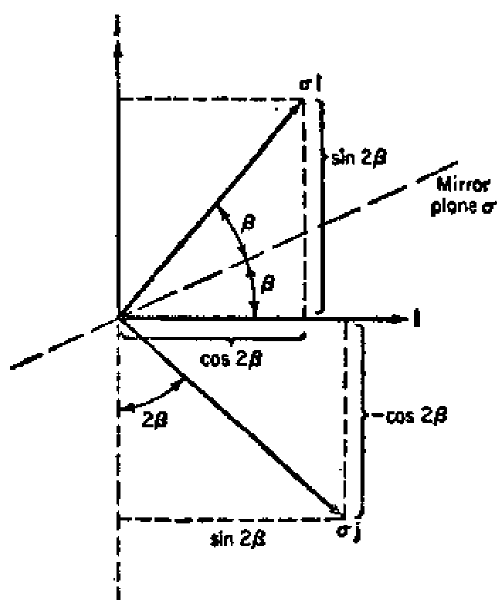


图 25.8 镜面 σ 对单位向量 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{j}$ 的变换，k 轴垂直于纸面并躺在镜面中

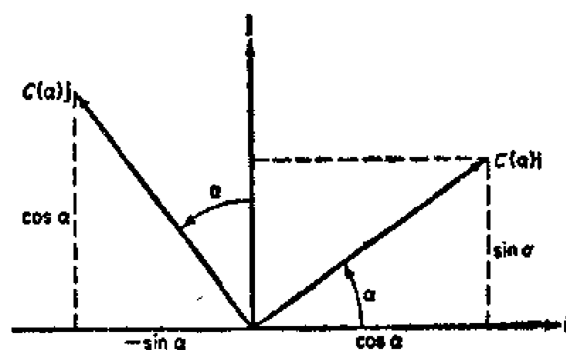


图 25.9 方向沿 k 轴的对称轴 $C(\alpha)$ 对单位向量 $\boldsymbol{i}$ 和 $\boldsymbol{j}$ 的变换，k 轴垂直于 i 和 j，旋转操作为 $C(\alpha)$

25.7 C_{3v} 群的矩阵表示

我们可以写出与点群 C_{3v} 的一组对称操作相对应的一组矩阵，图25.10指出把单位向量叠加在 NH_3 的结构上，用图 25.10 说明 C_{3v} 的对称操作.对于反映面 σ_a，$\beta=0$，方程(25.2)的变换矩阵变为

$$R(\sigma_a)=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

对于 σ_b 和 σ_c，β 分别为 $\beta=-60°$ 和 $+60°$. 相应的矩阵列于表 25.3 中对 C_3 操作 $\alpha=120°$，对 C_3^2 操作 $\alpha=-120°$。方程(25.3)给出了表 25.3 中相应的矩阵.

这样，就有了相应于 C_{3v} 中每一个对称操作的矩阵，这些矩阵的乘积服从表 25.1 中所列的与对称操作本身同样的乘法表. 这组矩阵称为 C_{3v} 群的一种表示. [用矩阵乘法表示为：$R(\sigma_b)R(\sigma_c)=R(C_3)$.]

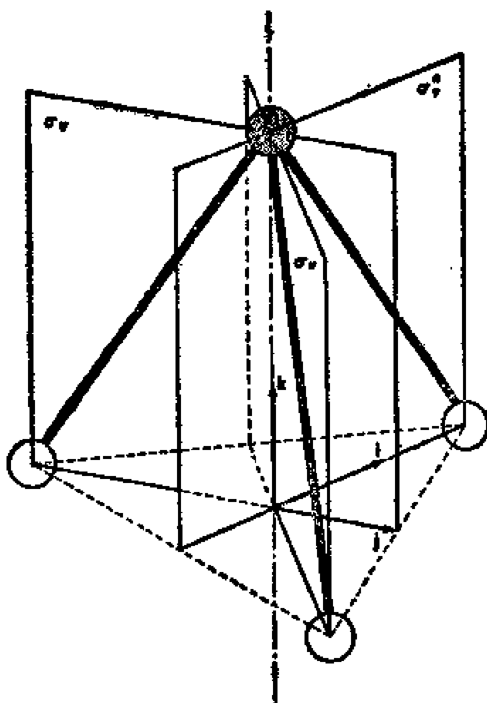


图 25.10 单位向量 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 重叠在 C_{3v} 点群的对称图形上[D. S. Schonland, *Molecular Symmetry*(London:D.Van Nostrand Company,1965)].

表 25.3 C_{3v}群的矩阵表示

$E=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$C_3=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\overline{C}_3=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\sigma_1=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\sigma_2=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\sigma_3=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

25.8 不可约表示

有许多方法写出属于对称群表示的矩阵群，有一特殊类型的表示是很重要的，即不可约表示。

如果考查表 25.3 中所列的 C_{3v} 的特殊表示，可以注意到，所有的矩阵都具有同样的一般形式

$$(\boldsymbol{R})=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

这样的矩阵可以写成

$$(\boldsymbol{R})=\left(\begin{array}{c|c} \mathbf{R}' & O \\ \hline O & \boldsymbol{R}'' \end{array}\right)$$

在这种情况下矩阵($\boldsymbol{R}$)被称为矩阵($\boldsymbol{R}'$)和($\boldsymbol{R}''$)的直和。显而易见，每一组矩阵($\boldsymbol{R}'$)和($\boldsymbol{R}''$)分别为 C_{3v} 群的表示。表示通常用符号 Γ 标记，在以上例子中，直和可写成 $\Gamma=\Gamma_3+\Gamma_1$，其中 Γ_3 是($\boldsymbol{R}'$)的表示，Γ_1 是($\boldsymbol{R}''$)的表示。可以说，表 25.3 中的表示 Γ 已约化为二维表示 Γ_3 和一维表示 Γ_1 的加和。

考查组成 Γ_3 矩阵的群指出，它不能被进一步约化即它不能变成两个一维表示的直和，则 Γ_3 和 Γ_1 都是不可约表示(I.R)。

在表示 Γ_1 中每一个元素都用 1 表征，称为恒等表示。这种表示写起来是平常的，并且总是碰到它，然而它具有重要的应用。

C_{3v} 还有另一种不可约表示，可以从考查乘法表 25.1 得到，在这个 I.R.(Γ_2)中，E、C_3 和 C_3^2 用 $+1$ 表示，σ_a、σ_b、σ_c 用 -1 表示。

表 25.4 列出了我们所得到的三个不可约表示。C_{3v} 还存在其他的 I.R 吗？群论有一条定理：不可约表示的数目等于群的类的数目。因为 C_{3v} 中元素可分为三类，所以有三个不可约表示。表 25.4 列出了 C_{3v} 的全部不可约表示。

表 25.4 C_{3v} 的不可约表示

Γ_3	$E=\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$ $\chi(E)=2$	$C_3=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$ $\chi(C_3)=-1$	$\bar{C}_3=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$ $\chi(C_3)=-1$
	$\sigma_1=\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}$ $\chi(\sigma_1)=0$	$\sigma_2=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$ $\chi(\sigma_2)=0$	$\sigma_3=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$ $\chi(\sigma_3)=0$

Γ_1	$E=(1)$	$C_3=(1)$	$\bar{C}_3=(1)$	$\sigma_1=(1)$	$\sigma_2=(1)$	$\sigma_3=(1)$
Γ_2	$E=(1)$	$C_3=(1)$	$\bar{C}_3=(1)$	$\sigma_1=(-1)$	$\sigma_2=(-1)$	$\sigma_3=(-1)$

25.9 不可约表示的特征标

研究了所有的对称群，它们的不可约表示可用类似于以前考查 C_{3v} 的方法得到。在某些情况下必须运用更深奥的群理论方法，但是如只应用理论结果时，不必这样做。

在群论对分子光谱和量子力学的许多应用中，并不直接用不可约表示而仅仅用它们的特征标 χ。在群的矩阵表示中元素的特征标即为相应于该元素的矩阵的迹。矩阵的迹是它对角项的加和，在 C_{3v} 的 Γ_3 表示中，元素的特征标 χ 列在表 25.4 中。对一维表示 Γ_1 和 Γ_2，特征标就是元素本身。

对每一个群，可以列一个特征标表。这个表概括了对称群的基本性质，这些性质对任何属于该群的分子的光谱或理论研究是重要的。表25.5以标准格式列出了 C_{3v} 群的特征标表。

表 25.5 C_{3v} 群的特征标表

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2, 2z^2-x^2-y^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(xz,yz),(xy,x^2-y^2)$

这个格式可归纳为如下：

Schoenflies	群中每一类的符号及类中元素的数目		
每一个I.R.的 Mulliken 符号	每一类不可约表示的特征标	平移和旋转的对称性质	坐标函数的对称性质

Mulliken 符号 A 或 B 表示一维的I.R.；E 表示二维的I.R.(不要与恒等操作E混淆)；T 为三维的I.R.。当绕主轴（在本例中为 C_3）转动时，特征标为+1时用 A 标记；特征标为−1时用 B 标记。下脚1和2表示相对于垂直主轴的 C_2 为对称或反对称（改变符号）。如果没有这样的 C_2 轴则相对于垂直对称面 σ_v。下脚 g 或 u 通常用来标记一种表示，如果在群中存在反演操作，在这种表示中，对于通过对称中心的反演的特征标表示为 $+1(g)$ 或 $-1(u)$。

表的下一栏列出按对称操作类的排列的不可约表示的特征标，同一类的所有操作总具有相同的特征标。

在表的下一栏中，出现了6个符号 x,y,z,R_x，R_y 和 R_z。分子总是定向的，所以它的主轴与笛卡尔轴系的 z 轴一致。x,y 和 z 表示分子中任意点的笛卡尔坐标的变换性质，R_x、R_y 和 R_z 是绕相应各轴的转动。可见，在 C_{3v} 群中，z 变换与不可约表示 A_1 一致。考查图 25.10 可看出 z 在群的任何操作下都不变，这与所有操作的特征标都为 +1 一致。绕Z轴的旋转是不被 E,C_3 或 C_3^2 操作所改变的，但镜面反映改变旋转的方向；则 R_z 变换与A_2 一致。

坐标 x 和 y 按二维 I.R. 即 E 变换. 确实可以看到，对称操作作用在 x 或 y 上的结果就产生 x 和 y 坐标的线性组合。作用在 R_x 和 R_y 上的结果是类似的。

最后一栏指出 x,y 和 z 函数的某些对称性质。这些函数在量子力学问题中特别有用，因为它们具有某些原子轨道的变换性质。

在化学问题中经常碰到许多群的特征标表列于本章的附录中。完整的表有许多用处，更详细的理论处理很容易得到*。

25.10 群论的化学应用

我们将讨论群论在原子轨道中的两个简单应用，在第 26 章中将讨论在分子光谱中的几种应用。在配位化合物和晶体中过渡金属离子受到由周围配位体或邻近离子有规则排列而产生的电场的作用。典型的例子是$[Co(H_2O)_6]^{3+}$,$[FeF_6]^{3-}$ 或在红宝石中 Cr^{3+} 离子取代金刚砂(Al_2O_3) 结构中的 Al^{3+}. 不存在电场时，以上任何一个离子的 5 个 $3d$ 轨道的能量是相等的。晶体场（或配位场）引起能级分裂，在某种意义上，其分裂取决于场的对称性。

具有八面体对称性场的 5 个 $3d$ 轨道分裂成两个(e_g)的较高组和三个(t_{2g})的较低组，d 轨道变换为坐标的函数：xy, xz, yz, z^2 和 x^2-y^2. 规则八面体的对称群是 O_h. 从这个群的特征标表可以发现，xy,xz 和 yz按 I.R.T_{2g} 变换，x^2-y^2 和 z^2 按 I.R.E_g 变换. [注意表中列出的函数 $2z^2-x^2-y^2=3z^2-(x^2+y^2+z^2)=3z^2-r^2$ 按 z^2 变换，因为 r^2 是球对称的。] 从对特征标表的考查立刻可以看出八面体场是如何将 d 轨道分裂的，轨道的标记就是不可约表示 I.R. 中所写的小写字母。

例 25.2 在四面体对称场中 d 轨道如何分裂?

> 四面体对称群为 T_d, 考查它的特征标表指出 d 轨道将分裂成三个 t_2 和两个 e 轨道.群论不能解释其轨道的相对能量，但 e 轨道位于较低的能级，因为它们的方向远离配位体。

群论容易回答的另一类问题是如何选择一组原子轨道，这些轨道可以表示指定几何构型的杂化轨道。例如，有规则的八面体结构 $Fe(CN)_6^{3-}$, （图 25.11）为了确定 Fe 轨道的杂化，取每一个指向为 Fe—CN 键之一的 6 个向量，把这些向量取为群的一种表示的基。对称操作的表示的特征标将等于不被该操作所移动的向量的数目。这样，就得到 O_h 群的一种可约表示 Γ_6 其特征标如下：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_6	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

O_h 的特征标表指出这个可约表示是 I.R.的加和：$\Gamma_6=A_{1g}+E_g+T_{1g}$ 特征标表中列出的 s,p 和 d 轨道的变换性质指出轨道变换与每一个 I.R. 一致。

A_{1g}	s
E_g	d_{z^2},$d_{x^2-y^2}$
T_{1g}	p_x,p_y,p_z

因而，杂化为 d^2sp^3, 能用的 d 轨道只有 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$.

* F.A.Cotton, *Chemical Application of Group Theory*, 第二版 (New York, John Wiley and Sons, Inc., 1971).

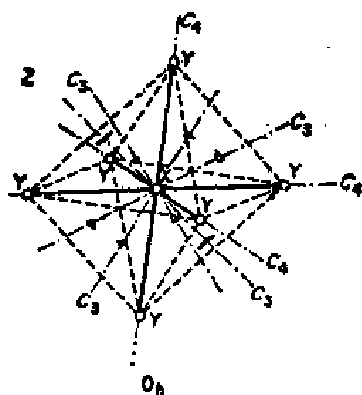


图 25.11 正八面体的对称元素

附录：某些点群的特征标表

C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

C_{nh} 群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, Y_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y); (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		(xz, yz)
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{nh} 群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	−1	−1	−1		
A''_2	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

立方群

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C'_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xz)
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

习　题

1. 点群 C_{2v} 的对称操作是 E, C_2, σ_v 和 σ_v'。写出群的乘法表，判断出群的类。
2. 用 25.6 节中的变换矩阵，写出 C_{2v} 群的矩阵表示。
3. 写出以下所属的不可约表示：(a) O_h 群中的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}；(b) D_{2h} 群中的 p_y 轨道。
4. 指出下列分子各属于哪个点群：(a) BF_3；(b) C_2H_4；(c) 苯；(d) 乙炔；(e) SO_2；(f) SiFClBr；(g) 蒽。
5. 讨论所有 n-溴苯的同分异构体，n 从 1 到 6。指出每一种分子所属的点群。哪些分子具有偶极 矩？
6. 所有元素都符合交换律 $AB=BA$ 的群称为交换群或 Abelian 群。以下群中哪些是 Abelian 群：$C_{2v}, C_{2h}, C_3, S_4, D_{2h}, O_h, C_{3v}$？
7. 证明：在一个 Abelian 群中每一类只具有一个元素。
8. 指出正八面体中以下各对称元素的方向：(a) C_3 轴 (b) σ_d 面 (c) S_i 轴，(d) C_4 轴；并说明每一种对称元素的数目。
9. 写出以下分子的对称操作并说出它们各属什么点群？(a) 蒽；　(b) $(PtCl_4)^{2-}$；(c) m-二氯苯；(d) 萘。
10. 5 个 d 轨道的变换呈什么对称形式？是(a)八面体络合物，还是 (b) 四面体络合物？
11. 以下各属于什么不可约表示？(a) D_{5h} 中的 R_x 和 R_y；(b) D_{6h} 中的偶极矩分量；(c) D_{2h} 中的 极化度张量的分量；(d) C_{4v} 中 p_y 轨道；(e) O_h 中的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}。

第26章　转动和振动光谱——微波，红外和 Raman 谱

分子光谱学研究分子与电磁辐射之间的相互作用。分子吸收或发射辐射的每一频率 ν，用公式 $\Delta\epsilon=h\nu$，可得到分子中两能级之间的间隔。量子力学理论一般用来解释从光谱所得到的能级图。从理论分析可得到关于分子结构的详细数据，不仅是最低能级即基态的数据，而且也可以是各种较高能级即激发态的数据。

气相最适合于用来研究孤立分子，而对液体溶液、纯液体、晶体和固体表面也能用光谱技术来研究。光谱方法广泛用于分析化学，天体物理和许多生物和药物的分支学科中。

26.1　分子光谱介绍

表 26.1 归纳了化学家感兴趣的主要的分子光谱类型。人眼可看到的仅仅是电磁光的狭窄的范围，约从红的 14000cm^{-1} 到紫的 24000cm^{-1}，而物理仪器和化学检测器（如感光像板）能记录宽广的频率范围。从近红外到紫外的光谱称为*光学光谱*。

原子光谱由尖锐的线组成，而分子光谱由带组成。带中密集的线结构通常用高分辨率的光谱仪展现出来，即能分离出很小的频率差。原子光谱的能级相当于原子中电子所允许的不同量子态之差，在 21 章中已讨论了这些能级。同样在分子中，当电子在两个稳定分子量子态之间发生跃迁时也能产生能量的吸收或发射，这些量子态用波函数 ψ_i 和 ψ_j 标记。此外，由于分子中核的振动和转动，也能吸收或发射能量，并且这些内能像电子能量一样是量子化的，所以分子只能处在振动和转动的分立能级中。

在分子光谱理论中，通常，作为一种好的一级近似，认为分子的能量可表示为电子、振动和转动贡献的加和

$$\epsilon=\epsilon_{电子}+\epsilon_{振动}+\epsilon_{转动} \tag{26.1}$$

分离成三项并不是严格正确的。由于 22.3 节所讨论的 B.O 近似，电子能级被分离成一个独立的项。振动和转动能级则不能严格地彼此分离，这是因为：(1) 快速转动着的分子中的原子被离心力推开，因而离心力影响了振动特性；(2) 振动不是严格简谐的，所以分子中的平均键长随振动激发而增加，从而增加了转动惯量。但尽管这样，用方程(26.1)的近似，还是解释了许多所观察到的分子光谱的特性。

电子能级间的间隔通常比振动能级之间的间隔大得多；同样，振动能级之间的间隔比转动能级之间的间隔大得多。能级图的类型见图 26.1，该图描绘了 CO 分子的几个电子能级。对电子基态，画出了振动能级，并以放大的标度出示了最低振动能级($v=0$)时的转动能级，与每一个电能级相联系的是类似的一振动能级组，其中每一个振动能级又依次联系着一转动能级组，相邻接的两转动能级之间的很小的能级差是分子光谱出现带结构的原因。

表 26.1　电磁波谱

能量 E(J mol^{-1})	频率 $\log_{10}\nu$(Hz)	区　　域	起　　源
	20—		核 跃 迁
10^{10}—		γ 射线	
	19—		电子实跃迁
10^{9}—		X 射线	
	18—		失去外层电子
10^{8}—		真空紫外	
	17—		
10^{7}—			
	16—		价电子跃迁
10^{6}—		紫　外	
	15—		
10^{5}—		可　见	
	14—		分子振动
10^{4}—		红　外	
	13—		分子转动
10^{3}—		远红外	
	12—		
10^{2}—		微　波	
	11—		电子自旋共振
10—			
	10—		
1—			
	9—		核磁共振
10^{-1}—		无线电频率	
	8—		
10^{-2}—			
	7—		核四极共振
10^{-3}—			
	6—		
	5—		

不同电子能级之间的跃迁给出的光谱在可见或紫外区，称为*电子光谱*。在相同电子态中振动能级之间的跃迁相当于近红外(<20μm)区的光谱，称为*振-转光谱*。最后，在远红外(>20μm)所观察到的光谱由属于同一振动能级的转动能级间的跃迁产生，这种光谱称为*纯转动或微波光谱*。

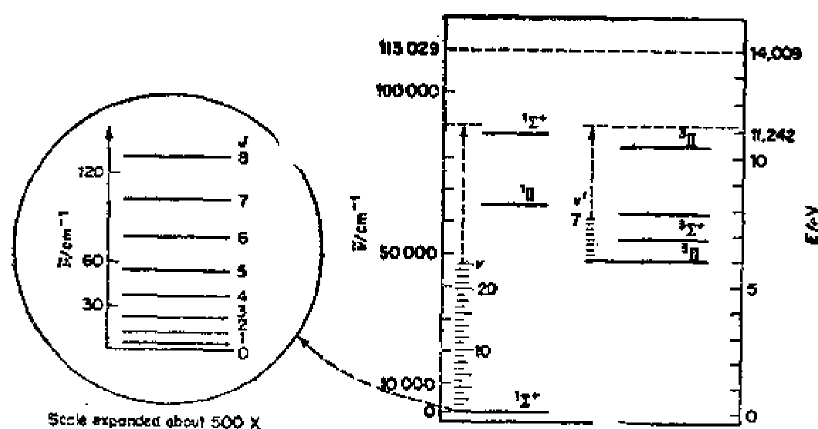


图 26.1　CO 分子能级图。出示了几个单重和几个三重电子态。画出了最低单重态和最低三重态的振动能级。实际上，这些能级向较高能量方向延伸，直到分子解离为一个 ^{3}p 碳原子和一个 ^{3}p 氧原子（其能级为 11.242eV）为止。CO⟶CO$^+$ + e 的解离能为 14.009eV。在放大标度的左图上画出最低（$v=0$）振动能级的转动能级

26.2 光的发射和吸收

如图 4.1 所示，光是一种电磁辐射，它将一电场 E 和与之垂直的磁场 B 像传递波一样在空间传播。光谱的产生主要来自于分子和晶体的负电子和正核与光波电场间的相互作用。

讨论图 26.2 中分子的两种状态 m 和 n，相应的能级为 ϵ_m 和 ϵ_n。假设在指定时间 $t=0$ 时，分子存在于一用波函数 ψ_m 标记的定态中，又，分子处在光波的行程中，该光波中含有 $\nu_{nm}=(\epsilon_n-\epsilon_m)/h$ 的频率。于是分子可以从电磁场吸收一个能量量子 $h\nu_{nm}$ 完成一个从初态 $m(\psi_m)$ 到新的定态 $n(\psi_n)$ 的跃迁。分子的扰动或微扰所引起的这种跃迁是由于光波电场把力施加于分子内部的电荷上的缘故。如果频率为 ν_{nm} 时，电场穿过一个处于 n 状态 (ψ_n) 的分子则可使该分子发射一个量子 $h\nu_{nm}$ 而回复到 $m(\psi_m)$ 态。这个过程称为*受激发射*，处于 $n(\psi_n)$ 状态的分子也可以在没有交变电场激励的情况下，发射一个量子 $h\nu_{nm}$ 而回复到 $m(\psi_m)$ 状态，这样的过程称为*自发发射*。

自发发射和受激发射的相对比例可用 Einstein 方程式表示。

$$\frac{[\text{自发}]}{[\text{受激}]}=\frac{A_{mn}}{B_{mn}I}=\frac{8\pi h(\nu/c)^3}{I} \tag{26.2}$$

其中 I 是频率为 ν 的辐射的能量密度（或强度），方程(26.2)指出，自发发射在高频（可见或紫外）更为重要，而受激发射则在低频（微波或无线电频率）时更为重要。这些过程归纳在图 26.2 中。在受激发射中，发射的辐射与激发发射的辐射同位相。

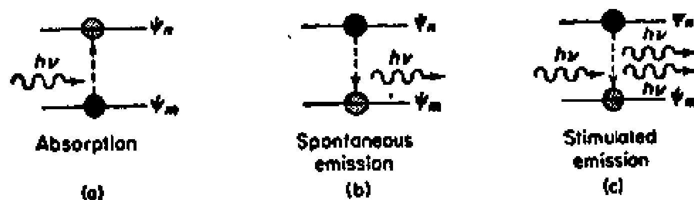


图 26.2 (a) 能量量子 $h\nu_{nm}$ 的吸收引起分子从 ψ_m 态到 ψ_n 态的跃迁。状态为 ψ_n 的分子可在以下任一情况中发射一个量子 (b) 自发的或(c)受激发射而回复到状态 ψ_m

一个量子 $h\nu_{nm}$ 被分子吸收的必要条件是该分子具有两种状态，它们的能量差 $\epsilon_n-\epsilon_m=h\nu_{nm}$，然而，这并不是量子 $h\nu_{nm}$ 被吸收的充分条件。量子力学理论指出，只要遇到 $\epsilon_n-\epsilon_m=h\nu_{nm}$ 这一情况，吸收的几率取决于下式。

$$\mu_{nm}=\int\psi_m^*\hat{\mu}\,\psi_n d\tau \tag{26.3}$$

其中 $\hat{\mu}$ 是电偶极矩算子

$$\hat{\mu}=\sum_i e(x_i+y_i+z_i) \tag{26.4}$$

加和遍及分子中所有的带电粒子、电子和核。量 μ_{nm} 称为跃迁偶极矩，如果 $n=m$，μ_{nm} 就是分子在状态 m 时的永久偶极矩。所以 μ_{nm} 计量了某分子从状态 $m(\psi_m)$ 到状态 $n(\psi_n)$ 真实跃迁时，光波中电场所作用的某种平均分子偶极。如果在任意一对状态下，$\mu_{nm}=0$，这电

场不能对分子微扰，就不发生这种机理的跃迁，即称该跃迁是禁阻的。在这种情况下，尽管入射辐射具有 ν_{nm} 频率，但发生一个量子 $h\nu_{nm}$ 的吸收或发射的可能性极小。

以上所描述的电偶极机理是光波与分子作用的最重要的方式。然而有时候当方程(26.3)中 $\mu_{nm}=0$ 时，另一种不太有效的机理（磁偶极，电子四极）也可以引起态 ψ_m 和 ψ_n 之间的跃迁，给出弱的吸收光谱。

26.3 纯转动光谱——刚性转子

具有转动惯量为 I（方程 4.10 中给出）的双原子分子和其他线性分子的转动能级为

$$\epsilon=\frac{h^2J(J+1)}{8\pi^2I}=BJ(J+1) \tag{26.5}$$

ϵ 为刚性转子的能级。刚性转子是假设所有的核间距为恒定不变的转子。由于离心力，转动分子中的键随着转动能量的增加而在一定范围内伸长了，而刚性转子模型不考虑这种影响。转动能级之间的间隔对应远红外或微波范围内的光谱跃迁。

为了显示纯转动光谱，分子必须具有永久偶极矩。如果一个分子在基态 $J=0$ 时没有偶极矩 μ，则分子在较高状态 $J>0$ 的转动中也决不会产生偶极矩。在不存在永久偶极矩的情况下，方程(26.3)中的跃迁距 μ_{nm} 总为零。例如，HCl 具有纯转动光谱而 N_2 则没有。当把转动波函数代入方程(26.3)时，对没有电子角动量*的双原子分子，转动跃迁的选择定则为 $\Delta J=\pm1$。

从方程 (26.5) 可见，两个能级 J' 和 $J(J'>J)$ 之间的能量差为

$$\Delta\epsilon=h\nu=B[J'(J'+1)-J(J+1)]$$

选择定则，$J'-J=1$ 给出

$$\Delta\epsilon=2BJ'=2\tilde{B}hcJ' \tag{26.6}$$

转动常数 $\tilde{B}$ 的单位为 cm^{-1}。

图 26.3 画出了刚性线性转子的能级和相应于产生吸收光谱所允许的跃迁。相继能级之间的间隔随 J' 线性增加。吸收光谱为一系列具有 $\Delta\tilde{\nu}=2\tilde{B}$ 等距离间隔的线。

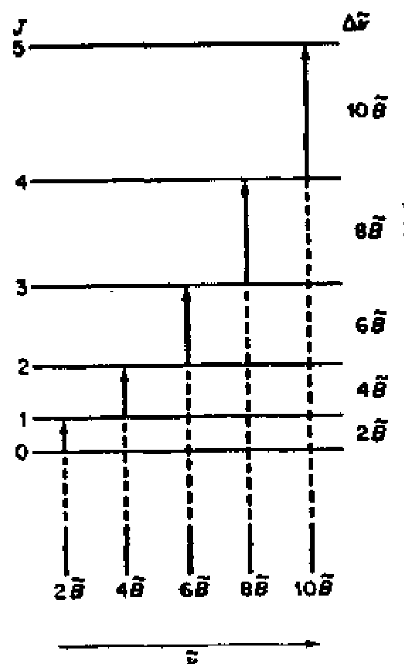


图 26.3 刚性线性转子的能级和预期由 $\Delta J=\pm1$ 跃迁出现的光谱

例 26.1 观察到 $H^{35}Cl$ 在远红外吸收中相继两谱线之间的间隔约为 $20cm^{-1}$，$J=0$ 到 $J'=0$ 的跃迁发生在 $\tilde{\nu}=20.60cm^{-1}$。计算核间距 R_e。

从方程(26.5)和(26.6)得 $\tilde{\nu}=\Delta\epsilon/hc=2BJ'/hc$，$B=hc\tilde{\nu}/2J'=h^2/8\pi^2I$，其中 $I=\mu R_e^2$，μ 为折合质量，

* 光子是自旋 =1 的粒子，按角动量守恒原则。当一个光子被分子吸收或发射时，刚性转子的转动角动量必须改变一个单位($\Delta J=\pm1$)。

$$I=\frac{h}{8\pi^2 c\tilde{B}}=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{Js}}{8\pi^2(2.998\times10^8\mathrm{ms^{-1}})(10.301\times10^2\mathrm{m^{-1}})}$$

$$=0.2718\times10^{-46}\mathrm{kgm^2}$$

$$\mu=\frac{(34.97)(1.008)}{34.97+1.008}\times\frac{10^{-3}}{6.022\times10^{23}}=1.627\times10^{-27}\mathrm{kg}$$

因此 $R_e=\left(\frac{0.2718\times10^{-46}\mathrm{kgm^2}}{1.627\times10^{-27}\mathrm{kg}}\right)^{1/2}=1.293\times10^{-10}\mathrm{m}=129.3\mathrm{pm}$

26.4 微波光谱

微波的波长约在1至10mm的范围内。在普通的吸收光谱法中，辐射源通常是热灯丝或高压气体放电管，它们都具有宽阔的波长分布。这辐射通过吸收物后，再借助光栅或棱镜分光，透射部分的强度按不同波长被测量。在微波光谱法中，光源是有确定单一波长的单色光，但该波长可以很快改变。电控振荡器的频率可在波导管的频率范围内扫描。通过装有所研究物质的波导管以后，微波束由接收器接收。经放大以后送到阴极射线示波仪或其他记录仪中。这种装置的分辨率是最好的红外光栅光谱仪的10^5倍。频率可测量到七位有效数字。图26.4出示了典型的微波光谱仪装置。

微波技术的最有用的推广之一是在样品池中加装了金属隔片。借助这个方法，当在记录光谱时，可把电场施加于气体上。因电场而引起的量子化能级的分裂及相应光谱线的分裂，称为Stark效应。电场中分子的转动能级取决于分子的偶极矩，在微波光谱中Stark效应是测量偶极矩的最好方法之一。

图26.4 用Stark调制的微波光谱的方框图典型的微波吸收池截面积为4mm×10mm长2m。频率范围从8到40GHz

26.5 多原子分子的转动光谱

用微波光谱得到的转动惯量可以计算核间矩，至少可精确到 ±0.2pm. 线性多原子分子的转动能级由方程(26.5)给出. 然而转动惯量 I 可能与两个或多个不同的核间距有关，例如，在 OCS 分子中，I 取决于 C—O 和 C—S 的距离，不能从一个转动惯量计算出这两个距离. 在这情况下，可用同位素取代的方法. 核间距由分子中电子和核电荷体系的极小能量所确定，核间距与同位素核的质量无明显的关系，因而同位素取代后所得到的分子具有新的转动惯量但其核间距不变. 例如，同位素取代的 OCS 微波光谱，给出以下的转动常数.

$$^{16}O—^{12}C—^{32}S \qquad \tilde{B}=0.202864\mathrm{cm}^{-1}$$

$$^{16}O—^{12}C—^{34}S \qquad \tilde{B}=0.197910\mathrm{cm}^{-1}$$

这两个转动惯量给出 C—O 距离为 116.5pm，C—S 距离为 155.8pm（见习题 7).

26.6 反演和内旋转

除了纯转动以外，某些其他分子运动在微波区域也有频率.

氨 NH_3 的反演是第一个微波放大器（Maser）的基础. 微波放大器是 Charles Townes 在 1954 年发明的.(*Maser* 是 microwave amplification by stimulated emission of radiation 的首字母的缩写). NH_3 具有锥形结构，N 原子在三个 H 原子形成的平面以外，用经典力学考查，H 原子相对于 N 原子的运动有点像把伞由里面向外翻的运动.

图 25.6 表明，NH_3 的势能为 N 原子和 H 原子平面之间距离 z 的函数. 有两个势阱相应于 z 的正值和负值. 在经典力学中，NH_3 的反演需要的能量至少等于两个阱之间的能垒高度.

量子力学图像则完全不同. 如果 ψ_a 和 ψ_b 为在阱 a 和 b 中分子的波函数，分子的正确波函数必须是一种线性组合：

$$\psi_s=\psi_a+\psi_b \quad 或 \quad \psi_A=\psi_a-\psi_b$$

在伞状模型中 NH_3 的各振动能级分裂成能量为 ϵ_s 和 ϵ_A 的一对能量. ψ_s 态的能量略低于 ψ_A 态的能量. 最低能级分裂为 $0.794\mathrm{cm}^{-1}(9.50\mathrm{Jmol}^{-1})$. 这能量差相应的频率为 23786MHz. 不能认为氮原子或是在氢原子平面的上面或是在下面，而必须说NH_3 基态 ψ_s 是阱 $a(\psi_a)$ 的态和阱 $b(\psi_b)$ 的态的对称迭加. 在任何时刻，N 原子处于 H 原子平面的上面或下面都具有相等的几率，当 NH_3 在 23786MHz 吸收微波能量时，它跃迁至 ψ_A，ψ_A 为 ψ_a 和 ψ_a 的反对称迭加. 注意，其能量差 $\epsilon_A-\epsilon_s$ 比能垒的高度要低得多，NH_3 的反演是隧道效应（20.18 节)的一个例子，频率 2.3786×10^{10}Hz，可想象为穿越隧道的频率. 它比典型的振动频率低得多，例如，NH_3 对称的 N—H 伸缩频率为 $\sim3\times10^{13}$Hz.

用简单的静电聚焦装置，可从低能态 ψ_s 的分子中分离出高能态 ψ_A 的分子. 这使在共振腔中收集高能分子的选择集居成为可能. 如果在共振腔中的分子受 23786MHz 微波照射，则将发生受激发射. 如图 26.2 所示，输入讯号被放大并且发射出 23786MHz 相干辐射光束. 事实上，NH_3 的微波放大器并不是实用的放大器，然而它的微波信号恰是惊

人的纯，与理想的正弦波只相差千亿分之一。它提供了一个记时标准，每世纪正负误差小于 1s。

在某些多原子分子中，把内部自由度分离成振动的和转动的是不正确的。例如，比较乙烯 $CH_2=CH_2$ 和乙烷 $CH_3—CH_3$，在 C_2H_4 中两个甲烯基的方向被固定在双键上，所以存在沿键的扭转或扭绞振动，而没有完全的转动。而在 C_2H_6 中存在甲基集团沿单键的有阻碍的内旋转，因而失去一个振动自由度，成为受阻内旋转。要是分子完全自由和不受限制，这种转动应该是不难处理的。但通常存在势垒，在发生转动以前必须克服势垒。讨论乙烷的情况，图 26.6(a)为沿 C—C 键轴的俯视图，该位置具有最小的势能 $U=0$，当 CH_3 基团旋转 60°，H 原子排成一行，该位置为势能最大 $U=U^*$，图 26.6(b) 指出了 U 随 ϕ 角的变化情况，势能曲线用下式表示：

$$U=\frac{1}{2}U^*(1-\cos\sigma\phi) \tag{26.7}$$

其中 σ 是转动所产生的相同构象的数目。对乙烷 $\sigma=3$，在乙烷中内旋转的位垒为 11.5kJmol^{-1}，在 300K，$KT=2.5\text{kJmol}^{-1}$，所以,在 300K 时，大部分乙烷分子都处在低扭转态之一而不是内旋转。

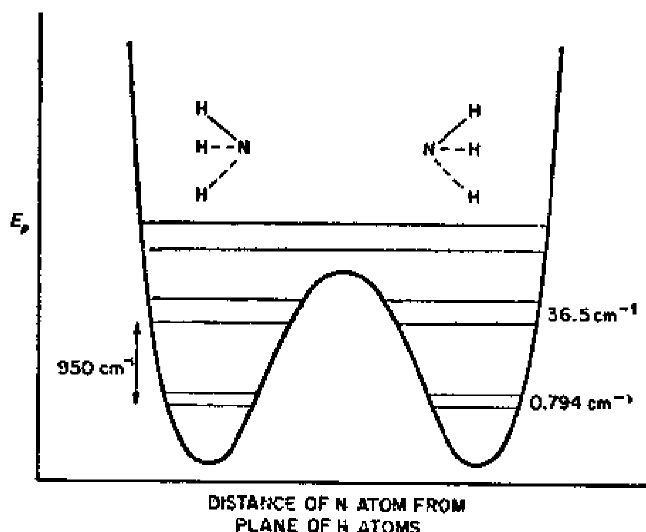


图 26.5 NH_3 分子"伞形反演"运动的势能，图中指出较低能级

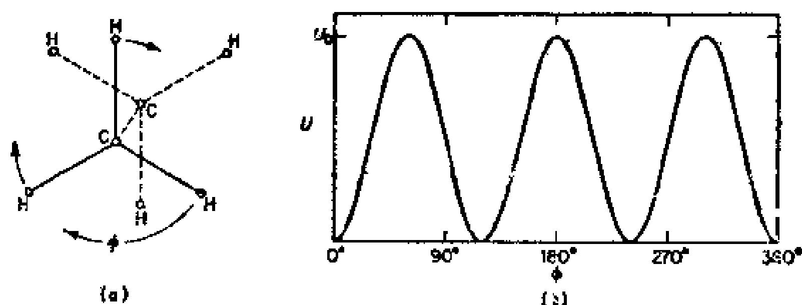


图 26.6 (a) 在 C_2H_6 中 CH_3 基团的方向；(b) C_2H_6 的势能，该势能为 CH_3 方向的函数

26.7 简谐振子

转动能级之间跃迁所产生的分子光谱出现在远红外或微波范围，振动能级之间跃迁所产生的光谱出现在近红外区，因为每一个振动能级与一组转动能级相关连，所以其光谱表现为带。这些带在高分辨下呈现出相应于分开的转动能级的紧靠的成群的线的精细结构。

双原子分子振动运动最简单的模型是一维谐振子。这体系的 Schrödinger 方程是由近似的势能 $U=\frac{1}{2}kx^2$ 代入方程(20.13)得到的，为：

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(\epsilon-\frac{1}{2}kx^2\right)=0 \tag{26.8}$$

允许的能级 ϵ 是 Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi=\epsilon\Psi$ 的本征值，用振动量子数 v 的整数值来表征

$$\epsilon_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu \tag{26.9}$$

其中 ν 是基本振动频率。与方程(26.9)中能级相应的波函数是谐振子问题的本征函数，

$$\Psi_v=N_v e^{-a^2x^2/2}\mathscr{H}_v(ax)$$

其中

$$a=(4\pi^2k\mu/h^2)^{1/4} \tag{26.10}$$

$\mathscr{H}_v(ax)$ 为 *Hermite 多项式*，这多项式的前几项在表 26.2 中列出。方程（26.10）中的 N_v 是归一化因子，以保证 $\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^2dx=1$，在 $-\infty$ 到 $+\infty$ 之间找到振动的几率为 1。

图26.7 示出简谐振子迭加在它的势能曲线上的前几个波函数。把波函数 ψ_v 代入跃迁矩表式(26.3)式中，就得到谐振子的选择定则，为 $\Delta v=\pm1$。

例 26.2 计算谐振子最低态 $v=0$ 的归一化因子。计算在该最低态中，ψ 为最大值时的 x 值。

从方程(26.10)和表 26.2 得，$\psi_0=N_0e^{-a^2x^2/2}$，归一化条件为 $N_0^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-a^2x^2}dx=1$

$$N_0^2(\pi^{1/2}/a)=1 \text{ 或 } N_0=(a^2/\pi)^{1/4}$$

则 $\psi_0=(a^2/\pi)^{1/4}e^{-a^2x^2/2}$，极大值在 $d\psi_0/dx=0$ 或，

$$e^{-a^2x^2/2}(-2a^2x/2)=0 \text{ 或 } x=0$$

处于 $v=0$ 态的振子的最大几率的位置是在它的经典振荡范围的中点，这与经典力学的结果是不一致的，经典力学的结果为：其最大几率在任意振荡的转折点 $x=\pm A$ 处，最小几率在 $x=0$ 处。

表 26.2 Hermite 多项式

$\mathscr{H}_0=1$	$\mathscr{H}_3=8y^3-12y$
$\mathscr{H}_1=2y$	$\mathscr{H}_4=16y^4-48y^2+12$
$\mathscr{H}_2=4y^2-2$	$\mathscr{H}_5=32y^5-160y^3+120y$

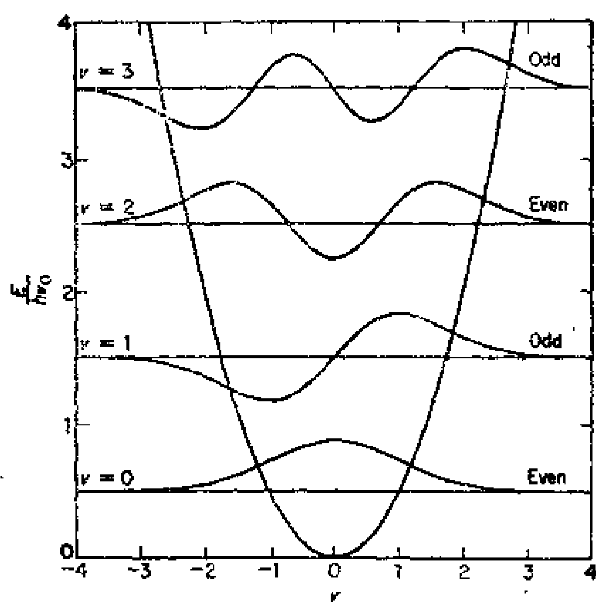


图 26.7 简谐振子的波函数

26.8 非简谐振子

除了在靠近势能曲线底部的低能级以外，简谐振子不是一种好的分子振动模型。在简谐振动中，回复力直接正比于位移 x，所以势能曲线为抛物线，不管振幅有多大，决不会使谐振子解离。然而，事实上，随着位移的增加，回复力就渐渐变弱，在足够大的振幅下，分子一定会解离。所以真实分子的势能曲线看上去如图 22.4，该图给出 H_2 分子的振动能级。

图 22.4 中那样的势能曲线相应于一个非谐振子模型。相应于非谐振势能曲线的能级可以表示为：

$$\epsilon_v = h\nu_0\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)-x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right] \tag{26.11}$$

其中 x_e 为非谐常数，能级间隔是不均匀的，随量子数的增加而更靠近。这一性质可用图 22.4 中能级在曲线上的重叠加以说明。

谐振子振动跃迁的选择定则为 $\Delta v=\pm1$，而对于真实的（非谐）振子为泛频跃迁其选择定则为：$\Delta v=\pm2, \pm3$，等等，其强度比 $\Delta v=\pm1$ 的基频跃迁要低得多。

例 26.3 HCl 的红外吸收光谱指出在 2886cm^{-1} 处有一个强带和在 5668cm^{-1} 处有一个弱带。计算基频的吸收波数 $\tilde{\nu}_0$ 和非谐振常数 x_e。

带的频率比约为 1:2，可得出其属于基频的跃迁（$v=0$ 到 $v'=1$）和第一泛频跃迁（$v=0$ 到 $v'=2$），从方程(26.11)有：

$$\Delta\epsilon_v = h\nu_0[(1-x_e)(v'-v)-x_e(v'^2-v^2)^2]$$

对 $v=0, v'=1$ ： $\Delta\epsilon_v = h\nu_0(1-2x_e)$

对 $v=0, v'=2$ ： $\Delta\epsilon_v = 2h\nu_0(1-3x_e)$

则 $$2886\text{cm}^{-1} = \tilde{\nu}_0(1-2x_e)$$

$$5668\text{cm}^{-1} = 2\tilde{\nu}_0(1-3x_e)$$

$$x_e = 0.0174,\ \tilde{\nu}_0 = 2886\text{cm}^{-1}/(1-0.0348) = 2990\text{cm}^{-1}$$

图 22.4 中画出的势能曲线类型在化学问题讨论中是相当有用的，因而人们用了很大的努力来寻求它们简单的数学表式。P.M.Morse 提出了一个符合得很好的经验函数：

$$U(x) = D_e[1-e^{-\beta x^2}] \tag{26.12}$$

其中 $x=R-R_e$，β 可用分子参数给定 $\beta=\pi\nu_0(2\mu/D_e)^{1/2}$，或 β 与非谐振常数有关。$\beta^2=8\pi^2\mu\nu_0 x_e/h$，当把 Morse 函数作为 Schrödinger 方程中的势能时，对振子所得到的能级与用方程(26.11)所得的能级一致。

例 26.4 用例 26.3 中的结果，以 Morse 势能曲线模型为基础，估算光谱解离能

从上述两种对 Morse 函数常数 β 的表示中得 $D_e = h\nu_0/4x_e$

$$D_e = \frac{(6.63\times10^{-34}\text{Js})(2990\text{cm}^{-1})(2.998\times10^{10}\text{cms}^{-1})}{4(0.0174)}$$

$$= 8539\times10^{-22}\text{J}$$

$$= 514200\text{Jmol}^{-1} = 514\text{kJmol}^{-1}$$

实验值为 445kJmol^{-1}，Morse 函数仅为靠近解离极限处势能曲线的一种令人满意的近似函数。

26.9 双原子分子的振-转光谱

一个双原子分子只有一个振动自由度，因而只有一个基本振动频率 ν_0，为了吸收或发射振动能量量子 $h\nu_0$，分子必须具有永久偶极矩，否则方程(26.3)中的跃迁几率就变为零。例如，CO 和 HCl 分子振动能级之间的跃迁在近红外显示出光谱，而气态的 H_2 和 Cl_2 分子则没有红外光谱。

但是，振动光谱是由属于某些振动能级的转动能级之间的跃迁而产生的，所以被称为**振-转光谱**。用相应的谐振子和刚性转子近似所得的能级表式为：

$$\epsilon_{vr} = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_0 + BJ(J+1) \tag{26.13}$$

在一个高能级 v', J' 和低能级 v'', J'' 之间的跃迁

$$\Delta\epsilon_{vr} = (v'-v'')h\nu_0 + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \tag{26.14}$$

对高能态和低能态必须选用不同的转动常数 B' 和 B''，因为分子的转动惯量在不同的振动态是不完全相同的。

方程(26.14)中振-转能级之间跃迁的选择定则为：$\Delta v=\pm1$ $\Delta J=\pm1$。在某些特殊情况下，双原子分子具有沿核间距轴（即量子数 $\Lambda\neq0$）的电子角动量，也有 $\Delta J=0$ 的跃迁。这种类型的分子有大家熟悉的 NO 和 OH。它们的基态为 $^2\pi$。

振-转谱带在三种不同情况下出现三个支带

$$J'-J''=\Delta J=+1 \qquad \text{R 支}$$

$$J'-J''=\Delta J=-1 \qquad \text{P 支}$$

$$J'-J''=\Delta J=0 \qquad \text{Q 支}$$

例如，CO 的基频红外吸收光谱为 2168cm^{-1} 如图 4.2 所示，这个带是由于 $v''=0$ 和 $v'=1$

之间的跃迁产生的。图 4.2(a) 给出了在低分辨率情况下出现的谱带，不能分辨出转动的精细结构，但可以看到 P 支和 R 支。图 4.2(b)给出了高分辨率情况下的带，图 4.4 给出了能级的排列，每一根线对应于一定的 J' 和 J'' 值，注意，最强的线并不对应于 $J''=0$ 而对应于 J'' 约为 4（为什么？）

例 26.5 HI 的基本红外吸收带的基线在 2230cm^{-1}，P 支中的头两根线为 2216.7cm^{-1} 和 2203.6cm^{-1}；R 支中的头两根线为 2242.2cm^{-1} 和 2254.3cm^{-1}，计算 HI 在态 $v=0$ 和 $v=1$ 的转动惯量和核间距 R_e。

由以下 v 和 J 值所得到的谱线为

	v''	J''	v'	J'
2216.7	0	1	1	0
2203.6	0	2	1	1
2242.2	0	0	1	[illegible]
2254.3	0	1	1	2

从方程(26.14)计算 $v=0$ 的 $\widetilde{B}''$，必须取从不同的 J' 作起点到同样的 J' 为终点的跃迁之间的差，计算 B'，情况恰好相反，所以：

$$2242.2-2203.6=39.6=6\widetilde{B}''$$

$$2254.3-2216.7=37.6=6\widetilde{B}'$$

$$\widetilde{B}''=6.43\text{cm}^{-1}\qquad \widetilde{B}'=6.27\text{cm}^{-1}$$

$$I=h/8\pi^2c\widetilde{B}=(6.626\times10^{-34}\text{Js})/8\pi(2.998\times10^{10}\text{cms}^{-1})\widetilde{B}$$

$$=2.80\times10^{-46}/\widetilde{B}$$

对于 $v=0$，$I=4.35\times10^{-47}\text{kgm}^2$；$v=1$，$I=4.47\times10^{-47}\text{kgm}^2$。从 $I=\mu R_e^2$，有 $\mu=1.66\times10^{-27}\text{kg}$，$v=0$，$R_e=162\text{pm}$；$v=1$，$R_e=164\text{pm}$。

作为非谐性的结果，高振动能级的平衡核间距稍大些。

26.10 二氧化碳的红外光谱

多原子分子不须要具有永久偶极矩以产生红外振动光谱，但任何振动发射或吸收辐射时，必须能引起偶极矩的变化。例如，CO_2 是没有永久偶极矩的线性分子，有 $3n-5=4$ 个简正振动模式，如图 26.8 所示，对称伸缩振动 ν_1 不会引起偶极矩的变化，所以这种振动被称为红外非活性的。两重简并的弯曲振动 ν_2 能引起偶极矩的变化，所以是红外活性的，在 667cm^{-1} 处给出一个基频吸收带，反对称伸缩振动 ν_3 也引起偶极矩变化，可在 2349cm^{-1} 处观察到基频吸收带。注意，伸缩频率比弯曲频率要高得多，这是一个一般的结论，因为弯曲比伸缩更容易使一个分子变形，所以弯曲模式的力常数 k 较低。$\left[\text{复习 } \nu=\left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right]$

除了基频吸收带以外，在 CO_2 的红外光谱带中，还有许多组合带和泛频带，但它们的强度比基频谱带弱。（从它们的出现，可以看出，它们并不是严格服从谐振子的选择定则的。）红外光谱分析在于整理所有的谱带并且正确地把各种频率归入它们特定的跃迁中，

以后会看到某些振动在红外光谱中是非活性的而在Raman光谱中则为活性的。因此来源于这两种光谱的数据都是有用的，表26.3列出了CO_2光谱中某些谱带的归属。

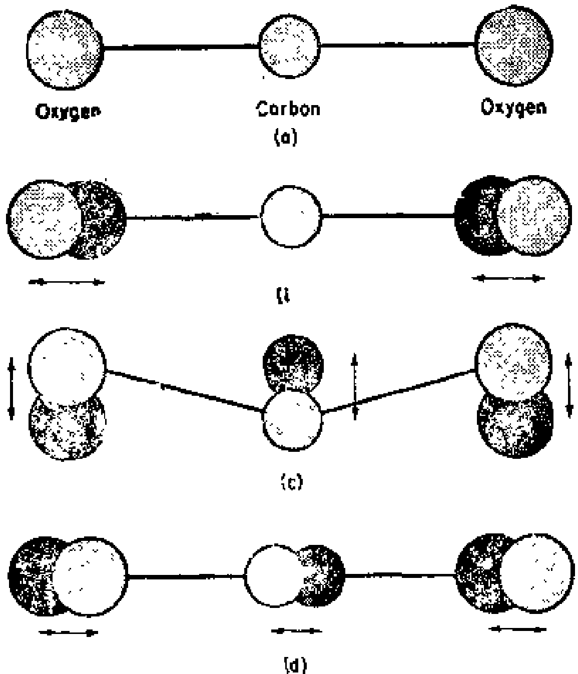


图26.8 CO^2的简正振动　二氧化碳分子(a)为线性对称的，它有四个振动自由度。在对称伸缩振动模式(b)中，分子中的原子沿核间距以对称方式振动。在弯曲模式(c)中，原子的振动垂直于核间距，这模式为二重简并的它们有一个类似的弯曲振动垂直于纸平面。在反对称伸缩振动模式(d)中，原子沿核间矩以反对称方式振动。分子的振动状态用三个量子数v_1,v_2和v_3描述，记为($v_1v_2v_3$)，其中v_1表示在对称伸缩振动模式中的振动量子数，v_2为在弯曲振动模式中的振动量子数。v_3为在反对称伸缩振动模式中的振动量子数。

表26.3　CO_2的红外振动带

波数 (cm^{-1})	振动量子数 (ν_1,ν_2,ν_3)		带的测定
	初态	终态	
667	000	010	基频 ν_2
945	100	001	组合 $\nu_3-\nu_1$
1044	020	001	组合 $\nu_3-2\nu_2$
1933	000	030	泛频 $3\nu_2$
2076	000	110	组合 $\nu_1+\nu_2$
2140	010	200	组合 $2\nu_1-\nu_2$
2349	000	001	基频 ν_3
3684	000	021	组合 $2\nu_2+\nu_3$
4985	000	121	组合 $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$

26.11 激光

激光 *Laser* 一词为"Light amplification by stimulated emission of radiation"的首字母的缩写。激光效应的基础为辐射的受激发射，该辐射已在26.2中讨论过，受激发射正好为吸收的逆转，在经典的图像中，当光波通过一种介质并发生吸收时，透射的光波有较低的振幅而频率和位相不改变。如果发生受激发射，透射波就有较高的振幅而频率和位相不改变。为了通过受激发射得到光的增强，在介质中的分子之间存在占有数的逆转，使处在跃迁高能态上的分子比处在低能态上的分子更多。

激光的原理可以用特殊的例子说明，二氧化碳激光是以 CO_2 分子的振动能级为基础的，如图26.9所示，三个量子数 v_1, v_2, v_3 分别表示对称伸缩模式，弯曲模式和非对称伸缩模式，图26.8指出了这些简正模式。图26.9不包括转动的精细结构，但每一个振动能级确实与一组密集的转动能级相对应，图26.9中也画出了 N_2 的第一振动能级，该能级几乎与 CO_2(001)能级具有相同的能量。

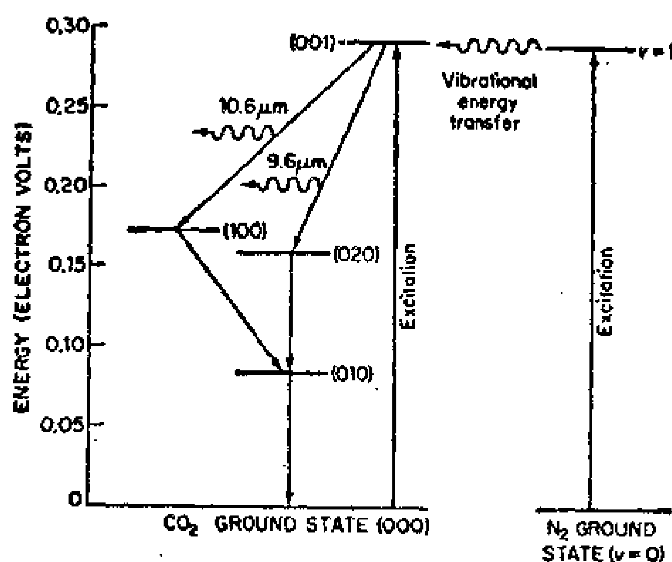


图26.9 CO_2 激光过程中相应 CO_2 的能级，将 N_2 气体加入 CO_2 激光中，使 CO_2 分子由于与激发的 N_2 分子共振碰撞而选择激发至较高激发能级(001)

CO_2 的(001)能级是激光器运转中的理想的上能级，它可以用穿过 CO_2 的放电而直接激发得到，但如果 CO_2 中混入 N_2 则效果更好。N_2 被放电激发并将其能量转移到 CO_2 的(001)激发态，因为 N_2 是同核双原子分子（没有偶极矩），它不会受辐射的吸收或发射产生振动跃迁。因此，激发的 N_2 的能量不会因辐射而失去，只会在与 CO_2 分子的碰撞中传递，因为它们的能级相匹配，称为*共振碰撞*。当电火花通过 CO_2 和 N_2 混合物时，获得激光器运转的首要条件，即集居数的逆转产生了高浓度的处于(001)振动态上的 CO_2 分子。

如图26.9所示，从(001)产生两种辐射跃迁是可能的，或者为经 10.6μm($945cm^{-1}$)

红外辐射的发射后跃迁到（100），或者是经 9.6μm($1044cm^{-1}$)的发射跃迁到（020）。10.6μm 跃迁比 9.6μm 跃迁约强 9 倍。在较低能级上的 CO_2 分子由于非共振碰撞变为去激发，将其振动能变为平动能。

CO_2 激光放出的能量几乎只发生在 10.6μm 带的单个 P 支跃迁，通常为在 10.59μm 处的 P(J=20)跃迁。典型的 CO_2 激光器是个长约 2m，连续能量输出可达 150W 的管子，目前，已制造出更大的 CO_2 激光器，输出能量可达到 30kW，这是一种令人生畏的装置，其光束可将 1cm 厚的不锈钢板在几秒钟内打一个洞。

26.12 Raman 光谱

1921 年，Calcutta 的物理学教授，Chandrasekhara Raman 第一次看到地中海美丽的蓝乳白色的光，他决心进一步致力于研究液体对光的散射。Compton 在 1923 年观察到 X 光的非弹性散射后，Raman 开始了光的类似 Compton 效应的研究。1928 年他在液体苯的散射中发现了 435.8nm 的靛蓝色汞线，当用光谱仪分析垂直于入射方向的散射光和在 435.8nm 强 Rayleigh 散射时，他观察到在较长和较短波长两边都有弱线，这个现象被解释为液体振动能量量子或入射辐射的量子 $h\nu$ 的增加或减少，散射量子 $h\nu'$ 可写为：

$$h\nu'=h\nu\pm(\epsilon_m-\epsilon_n) \qquad (26.15)$$

其中 ϵ_m 和 ϵ_n 是散射物质中的两个能级。

应该了解 Raman 散射和荧光之间的差别。在荧光中体系首先吸收一个量子 $h\nu$，然后再发射一个量子 $h\nu'$，所以入射必须是吸收光频率。在 Raman 散射中，入射光可以为任何频率。

Raman 位移 $\Delta\nu=\nu'-\nu$ 与入射光的频率 ν 无关，可以观察到纯转动和振-转 Raman 光谱，该光谱与远红外和近红外吸收光谱相对应。Raman 光谱所用光源为可见光或紫外光，在许多情况下，分子的 Raman 光谱和红外光谱是彼此互补的，因为，有些分子在红外谱中观察不到的振动和转动，而在 Raman 谱中则是活性的。强单色激光光源的应用使Raman 光谱发生了巨大的变化。

Raman 散射的发生是由于入射光波的电场诱导分子的偶极矩 μ 使其发生振荡的结果。诱导偶极矩取决于电场强度 E，$\mu=\alpha E$，α 为极化度，一般 α 为一张量，如 23.3 节指出。这里将用一维情况来说明这理论。

如果 α 随分子的内部运动（转动的振动）而变化，可以写出一级近似。

$$\alpha=\alpha_0+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)x \quad 或 \quad \mu=\alpha_0E+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)xE \qquad (26.16)$$

激发光波提供了一个交变电场

$$E=E_0\cos 2\pi\nu_0 t \qquad (26.17)$$

当内部运动频率与它本身特征频率 ν_i 一致时，分子中的坐标 x 发生变化。

$$x=x_0\cos 2\pi\nu_i t \qquad (26.18)$$

从方程(26.16, 17.18)可得到

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right) x_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_1 t \tag{26.19}$$

从三角形恒等：

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha\cos\beta \mp \sin\alpha\sin\beta$$

方程(26.19)给出

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right) x_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1)t] \tag{26.20}$$

第一项表示没有波长变化的散射（Rayleigh 散射），第二项表示 Raman 散射，分子中的诱导偶极矩以频率 $\nu_0 + \nu_1$ 和 $\nu_0 - \nu_1$ 振荡，因而在该频率发射辐射。

量子力学理论将 Raman 效应的跃迁偶极矩用方程(26.3)给出

$$\mu_{nm} = E\int \psi_n^* \alpha \psi_m \mathrm{d}\tau \tag{26.21}$$

如果 α 为常数，由于波函数正交，这积分变为零。为了使振动或转动在 Raman 光谱中为活性的，当转动和振动时极化度就必须改变。

当任何非球形分子转动时，极化度发生改变，因而，大多数分子具有转动 Raman 光谱，其给出转动能级的详细数据以补充微波光谱的转动能级数据。图 26.10 指出氰 C_2N_2 被氩离子激光在 488nm 激发时的转动 Raman 光谱。

刚性转子的纯转动 Raman 光谱的选择定则是 $\Delta J = \pm 2$。当分子转动时，它的极化度随频率变化，约为转动频率 ν_1 的两倍（请指出为什么？）。因而，在方程(26.18)中 $\nu_1 = 2\nu_r$ 对振-转光谱，Raman 选择定则为 $\Delta v = \pm 1$，$\Delta J = 0$，± 2。在 Raman 光谱中，振-转带被分成三支：O,Q 和 S，分别相应于 $\Delta J = -2$，0，$+2$。

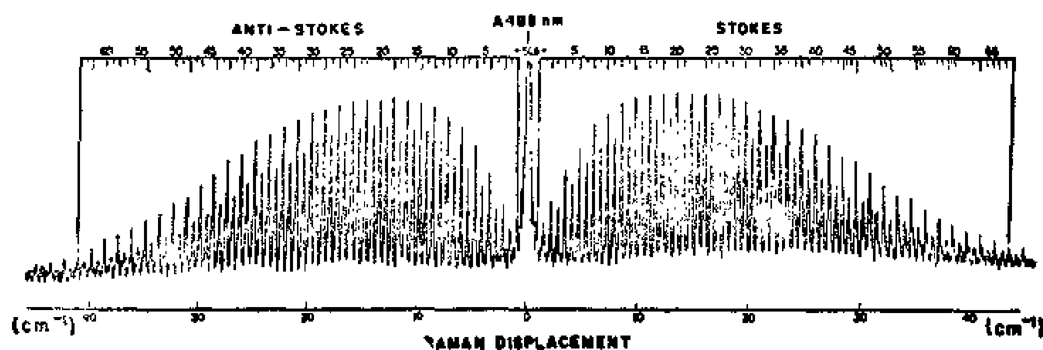


图 26.10 用 488nm 的氩离子激光激发的 C_2N_2 产生的转动 Raman 光谱 [I.-Y. Wang 和 A. Weber, *J. Chem. Phys.* 67, 3084(1977).]

26.13 从光谱得到的分子数据

光谱测量提供了有关键长，键角，振动频率和分子解离能等详细数据，这些数据列于表 26.4 和 26.5 中。

表 26.4　双原子分子*性质的光谱数据

分　子	基　态	D_0/eV	$\tilde{\nu}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e x_e$/cm^{-1}	$\tilde{B}_e$/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	R_e/pm
$^{11}B_2$	$^3\Sigma_g^-$	3.02	1051.3	9.35	1.212	0.014	159.0
$^{79}Br_2$	$^1\Sigma_g^+$	1.9707	325.321	1.0774	0.08211	0.000319	228.11
$^{12}C_2$	$^1\Sigma_g^+$	6.21	1854.71	13.34	1.8198	0.0177	124.25
$^{40}Ca_2$	$^1\Sigma_g^+$	0.13	64.93	1.065	0.046113	0.000703	427.73
$^{35}Cl_2$	$^1\Sigma_g^+$	2.4794	559.7	2.68	0.2440	0.0015	198.8
$^{133}Cs_2$	$^1\Sigma_g^+$	0.394	42.022	0.0823	0.0127	0.0000264	447
$^{63}Cu_2$	$^1\Sigma_g^+$	2.03	264.55	1.025	0.10874	0.000614	221.97
$^{19}F_2$	$^1\Sigma_g^+$	1.602	916.64	11.236	0.89019	0.01385	141.193
$^1H_2$	$^1\Sigma_g^+$	4.4781	4401.21	121.34	60.853	3.062	74.144
$^1H^2H$	$^1\Sigma_g^+$	4.5138	3813.2	91.65	45.655	1.986	74.142
$^1H^3H$	$^1\Sigma_g^+$	4.5269	3597.1	81.68	40.595	1.664	74.142
$^2H^2$	$^1\Sigma_g^+$	4.5563	3115.5	61.82	30.444	1.0786	74.142
$^4He_2^+$	$^2\Sigma_u^+$	2.365	1699	35	7.211	0.224	108.1
$^{127}I_2$	$^1\Sigma_g^-$	1.5424	214.50	0.615	0.03737	0.000114	266.6
$^{39}K_2$	$^1\Sigma_g^+$	0.514	92.021	0.2829	0.05674	0.000165	390.51
$^7Li_2$	$^1\Sigma_g^+$	1.046	357.43	2.610	0.67264	0.00704	267.29
$^{24}Mg_2$	$^1\Sigma_g^+$	0.0501	51.12	1.645	0.09287	0.00378	389.1
$^{14}N_2$	$^1\Sigma_g^+$	9.759	2358.57	14.324	1.99824	0.01732	109.769
$^{14}N_2^+$	$^2\Sigma_g^+$	8.713	2207.00	16.10	1.93176	0.01881	111.642
$^{23}Na_2$	$^1\Sigma_g^+$	0.720	159.125	0.7255	0.15471	0.000874	307.89
$^{16}O_2$	$^3\Sigma_g^-$	5.116	1580.19	11.98	1.44563	0.0159	120.752
$^{16}O_2^-$	$^2\Pi_g$	6.663	1904.8	16.26	1.6913	0.01976	111.64
$^{31}P_2$	$^1\Sigma_g^+$	5.033	780.77	2.84	0.30362	0.00149	189.34
$^{32}S_2$	$^3\Sigma_g^-$	4.3693	725.65	2.844	0.2955	0.00157	188.92
$^{28}Si_2$	$^3\Sigma_g^-$	3.21	510.98	2.02	0.2390	0.0014	224.6
$^{129}Xe_2$	$^1\Sigma_g^+$	0.0230	21.12	0.65	—	—	436.1

振动态v中的转动常数为 $B_v = B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)+\cdots$

振动项 $G(v) = \nu_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \nu_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots$

* [继 K.P Huber 和 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (D. Van Nostrand, Princeton, NJ, 1979) 以后，其中许多结果从电子光谱得到(第 27 章)]

表 26.5 三原子分子的光谱性质

分　子 A—B—C	R_{AB} (pm)	R_{BC} (pm)	Bond angle	$\tilde{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_2$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_3$ (cm^{-1})
H—O—H	95.72	95.72	104.52	3657	1595	3776
H—O—D	95.72	95.72	104.52	2724	1403	3708
D—O—D	95.72	95.72	104.52	2666	1179	2787
H—S—H	133.4	133.4	92.27	2611	1183	2626
H—C—N	106.4	115.6	180	2096	712	3312
O—C—O	116.2	116.2	180	1388	667	2349
O—C—S	116.4	155.8	180	859	522	2050
N—N—O	112.6	119.1	180	1285	589	2224
O—N—O	119.7	119.7	134.25	1306	755	1621
O—O—O	127.8	127.8	116.82	1110	705	1043
O—S—O	143.3	143.3	11[illegible].65	1151	518	1362

26.14 简正振动模型

考查一个具有N个核的分子。每一个核在空间的位置可以用三个坐标x_i',y_i',z_i'来描述，因此，需要$3N$个坐标。分子中的核在一定的平衡位置振动。每一个核的振动可以用一组偏离平衡点x_i,y_i,z_i的位移来描述。当每一个核用同样的频率ν作简谐振动时，和每一个其他的核总是同位相，就得到*简正振动模型*，例如，核i对其平衡位置的位移为

$$x_i=x_{i_0}\cos(2\pi\nu t+\phi) \tag{26.22}$$

其中x_{i_0}为振幅，ϕ为位相。

从光谱测量可得到一组简正振动的频率，实际的问题是要指出每一频率所属的相应的简正振动，从而推导出一组力常数。力常数的数目往往多于振动频率，但同位素取代可以提供更多的数据。研究中等复杂程度分子($N>4$)时，将力常数的数目作某些大的简化是必需的。以下几个模型是有价值的，最方便之一是把核的位移原因分成：(1) 化学键的伸缩；(2) 键的弯曲（键角变化）；(3)键的扭转（扭曲变形）；(4) 分子中紧密靠近的原子之间的非键 Van der Waals 相互作用的极限数。

26.15 对称和简正振动

简正振动的型式常可以用简单的对称条件来描述，该对称性是基于分子所属的点群的特征标表。如果简正振动是非简并的，即如果它的特征频率ν只属于一种简正振动，对称的要求可作以下考虑。振动着的分子的总能量不随作用于分子上的任何对称操作而变化的，能量可以用*简正振动坐标*q_i表示，它为动能和势能的加和，

$$\epsilon=\sum\frac{1}{2}m_i\ddot{q}_i^2+\sum\frac{1}{2}k_iq_i^2$$

为了保持能量不变，在每一种对称操作下，每一个 q_i 必须是对称 ($q_i\to q_i$) 或反对称 ($q_i\to -q_i$)的。例如，图 26.11 指出，对称平面对 ABC_2 分子（如甲醛 H_2CO）的简正振动的影响。如果简正振动 ν_i 是简并的，对称问题有时变得更复杂，因为这时必须取简正模型的线性组合，而对称操作的影响通常并不仅是符号的改变。

在第 25 章群表示的讨论中，可清楚地看到，每一种简正模式都可作为分子对称群表示的基，这些表示可以约化为一组不可约表示。然后，简正模式（在简并情况下，为一些简正模式的线性组合）在对称操作作用下，精确地按它所属的不可约表示（I.R.）的特征标的要求变换。

例如，图 26.11 示出了 H_2CO 的$(3N-6)$个简正振动，其点群为 C_{2v},(第445页)给出了它的特征标表。所有的 I.R. 都是一维的，因而所有的简正振动一定是非简并的。ν_1,ν_2,ν_3 三个简正振动都是全对称的，并属于 A_1.如果把分子平面取在 xz 平面上，ν_4,ν_5 振动属于 B_1，而 ν_6 属于 B_2，相对于分子平面的 $\sigma_v(xz)$ 面的反射是反对称的。以下的基本原理成立：点群的 I.R. 的特征标表可用于简正振动的分类。

当一个特殊简正模式从基态 $v_i=0$ 被激发到第一激发态 $v_i'=1$，而所有其他的简正模式保持不变时，则产生基本振动跃迁，被激发的振动必然导致偶极矩的振荡。当这种情况发生时，振动的对称性，即在振动中发生变化的简正坐标的对称性，必须与偶极矩分量(x,y 或 z)中的一个相一致，对称群的特征标表列出了 x,y 和 z 所属的不可约表示，所以，只要检查一下特征标表，看看 x,y 或 z 与某特殊振动是否属于同样的 I.R. 就可以鉴别出振动的这种特殊简正模式是否是红外活性的。

以 C_{2v} 分子 H_2CO，为例，如图 26.11 所示，哪种简正振动为红外活性的？从特征标表可以找出简正振动和 Cartesian 坐标所属的表示为：

ν_1	A_1	ν_4	B_1	x	B_1
ν_2	A_1	ν_5	B_1	y	B_2
ν_3	A_1	ν_6	B_2	z	A_1

在这情况下，每一种简正模式的表示(A_1,B_1,B_2)与偶极矩表示(x,y,z)之一相匹配，所以，甲醛的所有的简正模式和基频一样在红外光谱中是红外活性的。

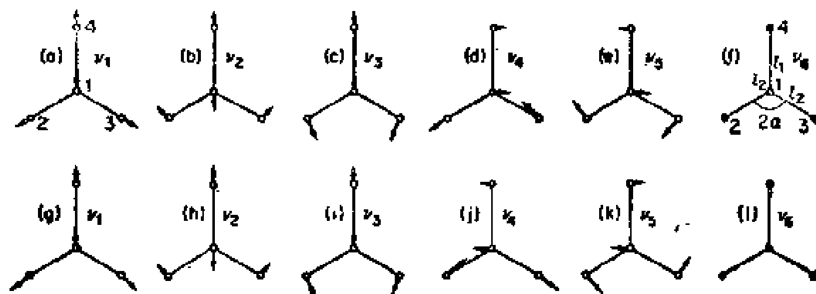
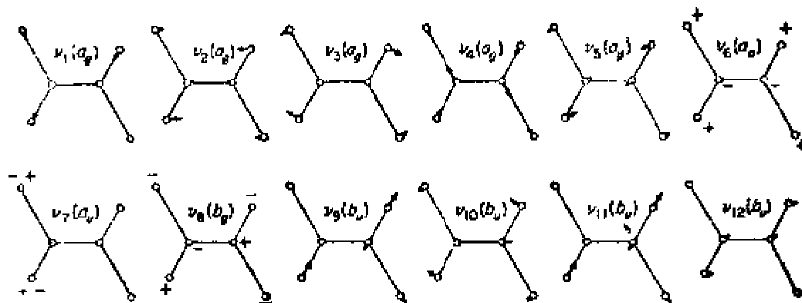


图 26.11　ABC_2 分子的简正振动及其在通过 AB 并垂直于分子平面的对称面上反映的行为。垂直于纸面的运动标记为＋或－标在表示核的圆圈里 [引自 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (NewYork: D. Van Nostrand and CO.,1945)]

分子的对称群的特征标表也指出哪些简正模式在Raman光谱中是活性的。按方程(26.21)一种简正模式，只有在入射辐射的电场可以诱导分子中的偶极矩发生变化时才为Raman活性的。方程(23.6)指出了可使诱导偶极矩发生变化的九种贡献情况。简正模式坐标的组分 x,y 或 z 间的两两乘积为以下平方形式，x^2,y^2,z^2,xz,xy 或 yz。为了确定某简正模式是否为Raman活性的，只要检查一下特征标表，看看它的不可约表示是否对应于这些平方形式之一。

例 26.6 以下为反-$C_2H_2Cl_2$ 的 12 种简正振动



哪些简正振动是红外活性的？哪些是Raman活性的？
该分子属 $\mathbf{C}_{2h}$ 点群。特征标表可从（第445页）查到。

模式 ν_1,ν_2,ν_3,ν_4 和 ν_5 都是全对称的属于表示 Ag。模式 ν_6 和 ν_7 对于水平镜面 σ_h 和反演中心为反对称的，属于 A_u。模式 ν_8 对镜面 σ_h 和二重轴 C_2 是反对称的，属于 B_g。模式 ν_9,ν_{10},ν_{11} 和 ν_{12} 对于 σ_h 是对称的而对于 C_2 和 i 是反对称的，属于 B_u。因为 A_u 和 B_u 包含坐标 x,y 或 z，而 Ag 和 B_g 包含平方项，可以得出结论是，

红外活性：$\nu_6,\nu_7,\nu_9,\nu_{10},\nu_{11},\nu_{12}$

Raman 活性：$\nu_1,\nu_2,\nu_3,\nu_4,\nu_5,\nu_8$

习 题

1. NH 基的转动惯量为 $1.68\times10^{-47}\text{kgm}^2$。问能找到 $J=2\to J=3$ 跃迁的频率、波长和波数 (cm^{-1}) 为多少？
2. 测量了在 115271.204MHz 时 $^{12}C^{16}O$ 的微波光谱中的 $J=0\to J=1$ 转动跃迁。计算核间距 R_e。哪些因子限制了它的精确度使其达不到该光谱数据的九位数？
3. $^{79}Br^{19}F$ 的核间距为 175.5pm，计算分子的转动惯量 I，并估计纯转动光谱的间隔 (cm^{-1})。这些谱线出现在电磁光谱的什么区域？转动能量的经典方程式为 $E=\frac{1}{2}I\omega^2$，ω 为转动频率以每秒弧度表示。计算 $^{79}Br^{19}F$ $J=10$ 态的 ω？
4. 一未知分子 XY 具有振动频率 $\tilde{\nu}=2331\text{cm}^{-1}$，力常数 $\kappa=2245\text{Nm}^{-1}$。双原子氧化物 XC 具 $\tilde{\nu}=1876\text{cm}^{-1}$，$\kappa=1550\text{Nm}^{-1}$。找出分子 XY。
5. 同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的相对丰度分别为 0.764 和 0.246，用草图画出在高分辨率下HCl在 $v=0$ 到 $v=1$ 的吸收光谱带的轮廓。指出只有 ^{35}ClH 和 ^{37}ClH 的前四根线分别在P和R支中。指出 ^{35}ClD 带的起点在哪里？（用同样标度）
6. $Na^{35}Cl$ 的转动惯量为 $129.0\times10^{-47}\text{kgm}^2$，画出 $Na^{35}Cl$ 的前五个转动能级。在指定波数处画垂直

线，线的高度正比于吸收强度，画出纯转动吸收光谱的轮廓图。在1200K，NaCl蒸气中，在状态 $J=0,1,2,3,4,5$ 上的相对分子数为多少？

7．通过两个不同的同位素组成，研究OCS的远红外光谱：

$$^{16}O^{12}C^{32}S, \quad B_1=0.202864\text{cm}^{-1}$$
$$^{16}O^{12}C^{34}S, \quad B_2=0.197910\text{cm}^{-1}$$

计算核间距 R_{CO} 和 R_{CS}

8．以下为HF的微波光谱线：

J	0	1	2	3	4	5	6
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	41.08	82.19	123.15	164.00	204.62	244.93	285.01

对于非刚性转子，$\nu_J=2\widetilde{B}(J+1)-4\widetilde{D}(J+1)^3$，通过 $\nu_J/(J+1)$ 对 $(J+1)^2$ 作图，计算 $\widetilde{B}$ 和 $\widetilde{D}$ 的最佳值。再从 $\widetilde{D}=16\widetilde{B}^3\pi^2\mu c^2/\kappa$ 计算HF的力常数 κ。

9．转动能级的相对集居数受多重因子 $2J+1$ 和Boltzmann因子控制，画出 $\widetilde{B}=10\text{cm}^{-1}$ 的转子，在300K时相对集居数对 J 的图。

10．H_2O 的三个简正模式为1595，3652和3756cm^{-1}。在水蒸汽1300K的样品中，计算在每一个振动态 (v_1,v_2,v_3) 上 H_2O 分子的分数。

11．$H^{35}Cl$ 的纯转动光谱的光谱线为：$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 21，42，64，85，106，127，148，170，191，212，233，254，275，297，318，339，360，381，403，424，445，466，487，509。计算80K的转动配分函数：(a) 用直接加和；(b) 从方程(12.26)计算；(c) 从方程(12.28)计算。用每一种方法计算得到的HCl的摩尔平均转动能是多少？

12．(a) 写出 $U=\frac{1}{2}\kappa a^2$ 的一维简谐振动的哈密顿 $\widehat{H}$。

(b) 证明 $\phi_0=\exp(-ax^2)$ 和 $\phi_1=x\exp(-ax^2)$ 是 $\widehat{H}$ 的本征函数。

(c) 使 ϕ_0 和 ϕ_1 归一化，证明 ϕ_0 和 ϕ_1 正交。

(d) 如果本征值为 $\epsilon_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu$，算出 a。

13．N_2O 的红外光谱表明其三个红外基本振动频率为589，1285，和2224cm^{-1}，关于 N_2O 的结构你能得出什么结论？指出它们的简正模式。

14．在800℃观察到NaCl蒸气的微波吸收线为：

ν(MHz)	26051	25848	25667	25494	25474	25308	25120
相对强度	1.0	0.6	0.35	0.30	0.23	0.18	0.10

这些线是由处于不同振动态上的分子中的特定的转动跃迁产生的。考查两种同位素 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl（见问题6）。计算每一种同位素每一状态的 R_e。

15．CO在近红外光谱中2144cm^{-1}处有一强带。计算：(a) CO的基本振动频率；(b) 力常数；(c) 零点能。

16．乙炔中C—H的伸缩振动频率在红外3287cm^{-1}处，另一个在Raman 3374cm^{-1}处。画出相应于这些频率的振动简正模式。

17．H_2 的 $R_e=74.0$pm，$D_e=458.1$kJmol^{-1}，$\tilde{\nu}_0=4159$cm^{-1}。画出符合Morse函数的 H_2 的势能曲线并与图22.4中的实验曲线比较。

18．HCl的基本振动带和泛频振动带的波数如下：2885.9，5668.0，8346.9，10923和13397cm^{-1}。把这些

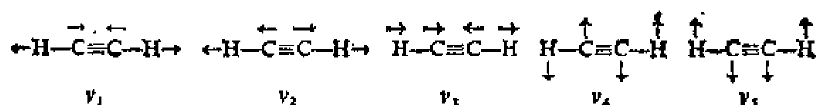
数据与26.8节的非谐振模式对应起来并计算非谐振常数 x_e。

19. 用540.80nm的氩离子激光的激发研究了 N_2 的Raman光谱，请预示，在纯转动Raman光谱中前三根Stokes $(\nu_0-\nu_0)$ 和前三根反-Stokes $(\nu_0+\nu)$ 线的波长为多少？

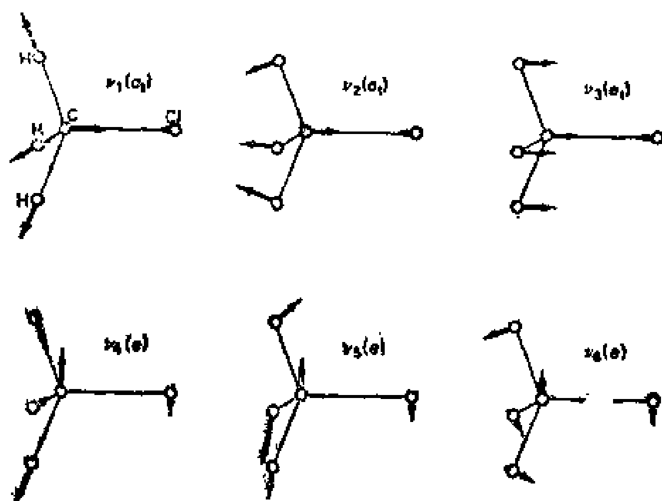
20. CH_3Cl 分子属 C_{3v} 点群，应选用25.9节中的哪个特征标表？第22题给出了简正振动，哪些振动是红外活性的？哪些是Raman活性的？

21. 从光谱数据计算反应 $H_2+D_2=2HD$ 的 ΔU_0。

22. 乙炔 HC≡CH 的简正振动为：



此分子属什么点群？哪些振动是红外活性的？哪些是Raman活性的？



23. CH_4 为C—H键距为109pm的球形陀螺分子。假设甲烷分子的转动能量为 $\frac{3}{2}kT$，计算在300K时其转动态的 J 值。

24. 从方程(26.10)表示的波函数，证明 $\Delta v=\pm2$ 跃迁对简谐振动是禁阻的。

第27章　电子光谱和光化学

原子或分子中不同电子能级之间的跃迁产生可见和紫外光谱。暗红光的能量在人眼的可见光的一个极端（~750nm）约为160kJ/mol，紫光在另一极端（~400nm）约为300kJ/mol。当光子被视网膜的锥形池中的特殊视觉色素捕获时，我们就看到了颜色。这些色素选择吸收红、绿或蓝光，它们产生的光化学反应引起的电脉冲被递送到大脑，然后它被知觉转变为各种颜色的感觉。如果人的眼睛对红外中的较长波长或对紫外中的稍短波长是灵敏的，将不能想象一种新的颜色是什么样的。蜜蜂能把紫外辐射作为特殊的颜色来感觉，但不能区分红和绿。

可见和紫外光的量子能量可以和化学键的能量相比较。（100—500kJ/mol）。如果分子吸收一个这样的能量量子，可以预期，有一定的化学作用发生。光化学，光的化学作用的科学，是与电子光谱密切相关的。

27.1　光的吸收

讨论一束单色光通过某样品，该样品能吸收部分光。入射在垂直于光束的样品薄层上的光强度为I（图27.1）。当光束通过样品厚度为dx时，强度的相对变化$-dI/I$为：

$$-\mathrm{d}I/I=b\mathrm{d}x \tag{27.1}$$

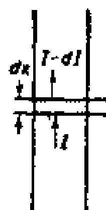


图27.1　在厚度为dx的吸收介质中光的吸收

如果所有的入射光只透过或吸收(不散射)，则b被称为吸收系数。这个光的吸收定律最初是Pierre Bouguer在1729年提出的，后来又被J.H.Lambert重新发现。为了找到通过有限厚度l的样品后的光强度I，对方程(27.1)积分：

$$\int_{I_0}^{I}-\mathrm{d}I'/I'=\int_0^l b\mathrm{d}x$$

$$-\ln I/I_0=bl \tag{27.2}$$

或

$$-\log I/I_0=-\log \mathscr{T}=A=bl/2.303=al \tag{27.3}$$

在以上方程中I_0为入射在样品上的光的强度，$\mathscr{T}=I/I_0$为透光率，$-\log\mathscr{T}=A$为吸光度，以前称为光密度。

在溶液中，吸收物种的化学形式不随浓度变化(即不发生缔合)、解离或生成络合物，则吸光系数正比于吸收物种的浓度，即$a=\epsilon c$。方程(27.3)变为

$$-\log(I/I_0)=\epsilon cl \tag{27.4}$$

其中，ϵ为摩尔吸光系数或摩尔吸光率(以前称为消光系数)。方程(27.4)被称为Lambert–Beer定律。注意，ϵ为吸光系数被浓度除，它的SI单位为m^2mol^{-1}，当浓度单位为$mol dm^{-3}$而路径长度单位为cm时，它的常用单位是$(dm^3/mol)cm^{-1}[M^{-1}cm^{-1}]$。

例27.1　蛋白质在溶液中的浓度，可用在$\lambda=280$nm时测量溶液吸光度来估算；光被吸收是由于$\epsilon=$

$540m^2mol^{-1}$ 的色氨酸所致.蛋白质在长度为 1cm 的 0.05mM 溶液中的吸光度 $A=0.54$.问在蛋白质中存在多少色氨酸残基?

从 $A=\epsilon cl$，$c=A/\epsilon l=0.54/(540m^2mol^{-1})(10^{-2}m)$

$c=10^{-1}molm^{-1}=10^{-4}moldm^{-3}$

所以，$n=10^{-4}/5\times10^{-5}=2$ 色氨酸/分子

摩尔吸光系数 ϵ 是吸收辐射的波长 λ 或频率 ν 的函数，$\epsilon(\nu)$。用 $\epsilon(\nu)$ 对 ν 作图给出物质整个频率范围内的吸收．图 27.2 给出酪氨酸的吸收带．ϵ 在整个吸收带的积分，即在图 27.2 中曲线以下的面积，是积分吸光系数，$E=\int\epsilon(\nu)d\nu$。

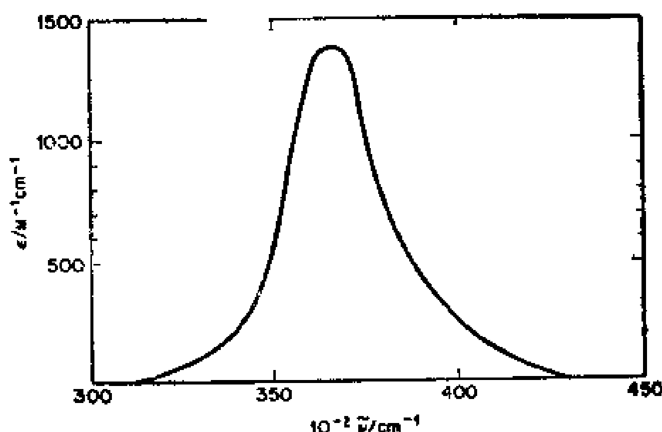


图 27.2　在 25°C，pH7 的水中酪氨酸的吸收带．摩尔吸光系数 ϵ 对波数 $\tilde{\nu}$ 作图。

积分吸光系数是无量纲的量，称为吸收带的振子强度 f

$$f=\left(\frac{4m_e c\epsilon_0}{Le^2}\right)2.303E=(1.441\times10^{-18}molsm^{-2})E$$

吸收带的振子强度直接与 26.3 节中描述的跃迁矩有关，

$$\mu_{nm}^2=\frac{3}{8\pi^2}\frac{he^2}{m_e\nu}f_{nm} \qquad (27.6)$$

其中 ν 是吸收极大值处的频率，f 值的范围是从“禁阻”跃迁的很弱吸收带约 10^{-3} 至“允许”跃迁的极大值 $f\sim2$。

例 27.2　计算振子强度 f 和图 27.2 中吸收带的跃迁矩 μ_{nm}。

吸收带的面积为 $4.83\times10^6cm^{-1}m^2mol^{-1}$，和

$E=(4.83\times10^6cm^{-1}m^2mol^{-1})(3.00\times10^{10}cms^{-1})$

$=14.5\times10^{16}s^{-1}m^2mol^{-1}$

从方程(27.5)

$f=(1.441\times10^{-18}molsm^{-2})(14.5\times10^{16}m^2mol^{-1}s^{-1})$

$=0.209$

取吸收曲线峰处 ν，$\nu=36500cm^{-1}\times3.00\times10^{10}cms^{-1}$

$=1.095\times10^{15}s^{-1}$

从方程(27.6)

$$\mu_{nm}^2 = \frac{3}{8\pi^2}\frac{(6.626\times10^{-34}\text{Js})(1.602\times10^{-19}\text{C})^2}{(9.110\times10^{-31}\text{kg})(1.095\times10^{15}\text{s}^{-1})}(0.209)$$

$$= 6.48\times10^{-59}\text{C}^2\text{m}^2$$

$$|\mu_{nm}| = 2.55\times10^{-29}\text{C}^2\text{m}^2 \text{（或 7.64 Debye 单位）}$$

（这里的 f 和 μ_{nm} 值是不被选择定则禁阻的强吸收带的典型值。）

27.2 电子跃迁和带光谱

激发电子态的分子结构与基态的分子结构可能完全不同，例如，乙炔在基态时是线型的，C—C 键长为 120.8pm。在第一激发态，乙炔为弯曲反式构象，C—C 键长为 138.5pm。一般说来，力常数 κ，非谐振常数 x_e（26.8 节）和分子转动惯量在不同的电子态是不同的。伴随电子跃迁而发生的每一个振动跃迁在光谱中给出一个吸收带或发射带，吸收或发射辐射的波数是电子，振动和转动项的加和，

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_J \tag{27.7}$$

图 27.3 描绘了 C_2 的 Swan 带系和产生这些带系的较高电子态和较低电子态中的振动能级。Swan 带系在烃的火焰光谱研究中是重要的。这些光谱带有众多明确的系列，它们各由一对振动量子数所标记，这对振动量子数是各系列中第一根光谱的一对振动量子数，每一个带的位置由电子项和振动项所指定。

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{el} + [G'(v') - G''(v'')]$$

其中

$$G(v) = \left(v+\frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu}_e$$

谐振子的振动波数为 $\tilde{\nu}_e$，x_e 是非谐振常数，选择定则为 $v'-v''=0,1,2$，等等。

在较高的分辨率下，可以看到，图 27.3 中的每一振动跃迁给出由不同转动跃迁产生

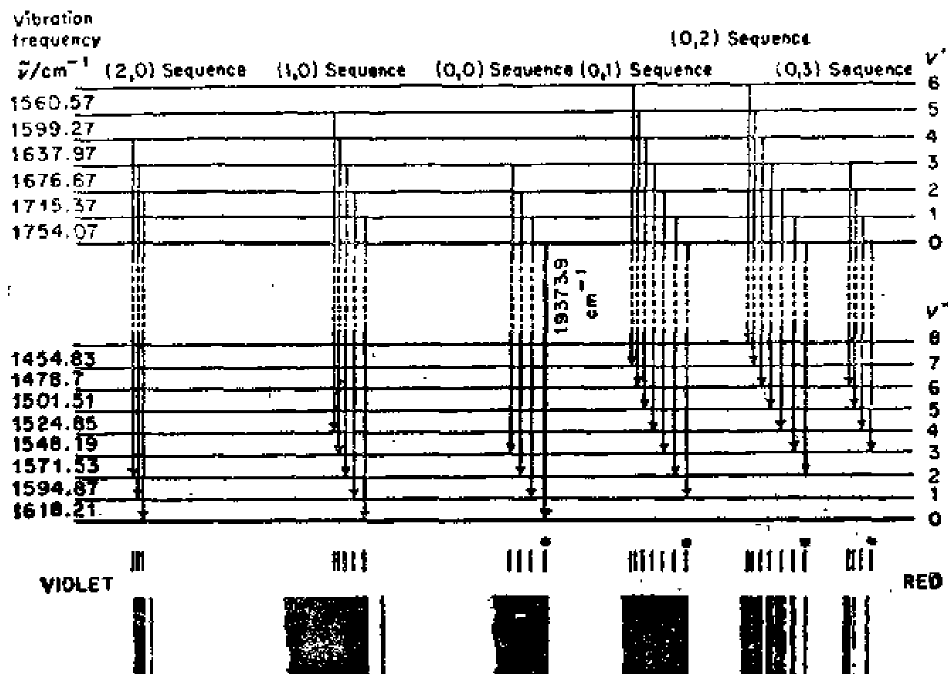


图 27.3 C_2 的 Swan 带系和它们的振动态的起源

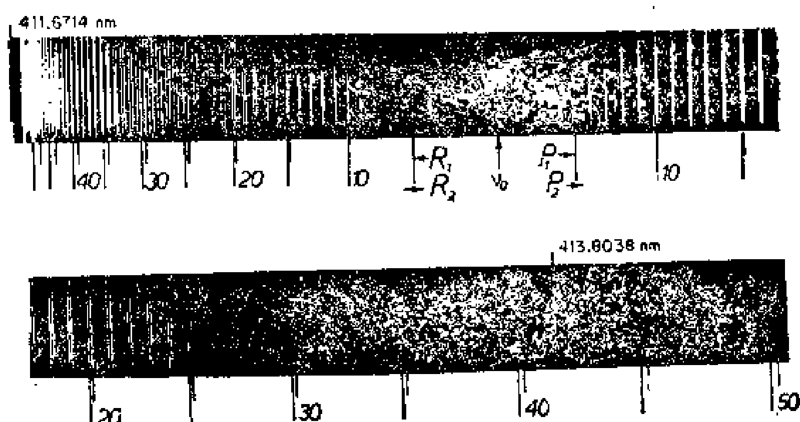


图 27.4 高分辨下电子带发射光谱的例子.光谱指出在光谱紫外区 SiN 的 $^2\Sigma\to{}^2\Sigma$ 跃迁为 0,0 带(在高态和低态中 $V=0$).数字表示总角动量量子数 J.正如 26.9 节中说明的 $\Delta J=+1$ 为 R 支，$\Delta J=-1$ 为 P 支. 然而，在这光谱中，每一根线分裂成双重线，称为自旋双重. 在分子的闭壳层外面有一个未成对电子。所以，$S=\frac{1}{2}$和 $2S+1=2$. 转动量子数 K 和自旋量子数 S 组合得到 $J=K\pm S$. 当 $J=K+\frac{1}{2}$，给出 P_1 和 R_1 支，当 $J=K-\frac{1}{2}$，给出 P_2 和 R_2 支. 在原点 $\tilde{\nu}_0$ 处近似为 $4B$的带间隔是光谱的明显特性并由此证明 $K'=0$ 和 $K''=0$ 之间的跃迁被禁阻这一事实. 光谱上面写的波长是用来作为定标的标准钍线波长. (这一完好的光谱是由 Michigan 大学的 Thomas Dunn 提供)

的密集线组成的带。图 27.4 是这种高分率谱的一个例子，图中给出了 SiN 电子光谱中的一个简单的振动带($v'=0$，$v''=0$)，这带的转动结构与 26.9 节所描述的红外光谱的振-转带相类似。

27.3 Frank-condon 原理

图 27.5 表示了双原子分子的基态和电子激发态的势能曲线。这些曲线可以从方程(26.12)的 Morse 函数作图得到，也可以直接从由光谱测定的振动能级绘制。

James Franck 和 Edward Condon 定则帮助我们了解在两个电子态之间可以发生的跃迁。电子跃迁在时间($\sim10^{-16}$s) 内完成，比原子核的振动周期 ($\sim10^{-13}$s) 短得多，这是因为原子核比电子重且行动迟钝（记住 Born-oppenheimer 近似。)所以，当电子跃迁时，核的位置和速度几乎是不变的。这样，可用画垂线来表示在两个势能曲线之间电子的跃迁。如果已知一个势能曲线上的分子初态，垂直线将与另一曲线在终态处相交。画一向上箭号表示能量量子吸收，画一向下箭号表示能量量子发射。

图 27.5 指出了能够发生吸收和发射跃迁的核间距范围。振动波函数（图 26.7）ψ 的平方决定了垂直跃迁的最可能初态。在最低振动能级 $v=0$，ψ^2 的最大值出现在振动的中

点，而较高能级中 ψ^2 的最大值较靠近振动的末端。

例 27.3 从图 27.3 中的光谱数据计算 C_2 的 $A^3\Pi_u$ 和 $X^3\Pi_g$ 态的 $\tilde{\nu}_e$ 和 $x_e\tilde{\nu}_e$。

对基态 $X^3\Pi_g$

$$\left.\begin{aligned}1618.21 &= \tilde{\nu}_e - 2x_e\tilde{\nu}_e\\ 1594.87 &= \tilde{\nu}_e - 4x_e\tilde{\nu}_e\end{aligned}\right\}\quad \begin{aligned}\tilde{\nu}_e &= 1641.55\text{cm}^{-1}\\ x_e\tilde{\nu}_e &= 11.67\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

对激发态 $A^3\Pi_u$

$$\left.\begin{aligned}1754.07 &= \tilde{\nu}_e - 2x_e\tilde{\nu}_e\\ 1715.37 &= \tilde{\nu}_e - 4x_e\tilde{\nu}_e\end{aligned}\right\}\quad \begin{aligned}\tilde{\nu}_e &= 1792.77\text{cm}^{-1}\\ x_e\tilde{\nu}_e &= 19.35\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

与图 27.5 不同，激发态有稍高的 $\tilde{\nu}_e$（力常数较大）和较大的非谐性。

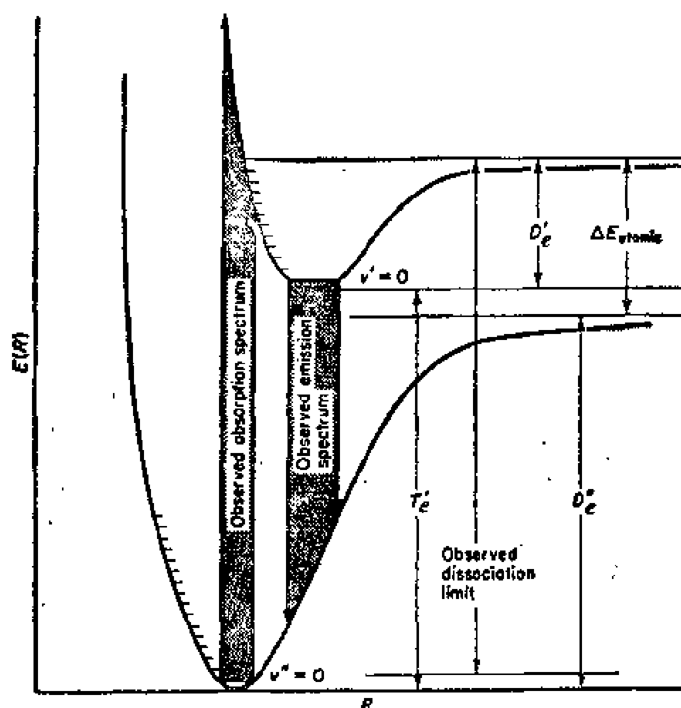


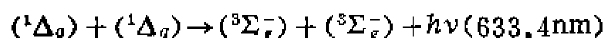
图27.5 Frank-Condon原理所允许的两电子态之间的"垂直跃迁" 基态和激发电子态的解离能分别为 D''_e 和 D'_e，ΔE(原子的)是从这两种态产生的分离原子对能量的差，T'_0 为两个电子态之间的能量差。[J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, (Cambridge, Mass: The MIT Press, 1974)]

27.4 氧的激发态

图 27.6 画出了氧分子基态和几个电子激发态的势能曲线。O_2 的基态为 $^3\Sigma_g^-$，它的分子轨道表示已在 22.10 节中讨论过。有两个低能量的激发单重态，$^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma_g^+$。O_2 从这些态中的任一个解离都产生两个处于基态 ^3P 的氧原子。

分子氧的最低单重态特别引起人们的兴趣，因为它们具有很长的辐射衰变半衰期（7s 和 2700s），而这又是由于分子氧从单重态回到三重态的辐射跃迁是禁阻的缘故。多年来，被人们所接受的事实为：随反应 $H_2O_2+OCl^-=O_2+Cl^-+H_2O$ 的发生，伴有 633nm 弱的

暗红色的化学发光。Michael Kasha 和他的同事们指出，这化学发光包括两个分子的单重态 O_2 的双分子碰撞，同时发射量子或红光。



$$({}^1\Delta_g)+({}^1\Delta_g)\rightarrow({}^3\Sigma_g^-)+({}^3\Sigma_g^-)+h\nu(633.4\text{nm})$$

单重态氧可以在各种生物的氧化作用中产生，可由于辐射在细胞上的作用而产生，也可以由大气中有机化合物的光氧化生成烟雾而产生。

如果一个分子从一个激发电子态解离，碎片（双原子分子的情况下为原子）并不总处于其基态，为了得到解离为基态原子的解离能，还必须扣除原子的激发态。

例 27.4 O_2 的紫外吸收光谱包括基态和 ${}^3\Sigma_u^-$ 态之间跃迁出现的一系列带系，见图 27.6. 这些 Schumann-Runge 带收敛于一始于 175.9nm 的连续带. 解离产生一个 ^{3}P 基态的 O原子和一个 ^{1}D 激发态的 O 原子. 计算反应 $O_2\rightarrow 2O$ 的 ΔH°_{298}

相应于 $\lambda=175.9$nm 的能量为每摩尔 hcL/λ

$$\Delta E=\frac{(6.626\times10^{-34}\text{Js})(2.998\times10^{-8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})(6.022\times10^{23}\text{mol}^{-1})}{175.9\times10^{-9}\text{m}}$$
$$=680.2\text{kJmol}^{-1}$$

标准参考边(C.A.Moore "*Atomic Energy Levels*",Natl. Bur. Stand. Circ. 467, 1943)，给出 O 的 ^{1}D 态是 1.970eV，基态 ^{3}P 为 190.1kJmol^{-1}. 所以，$O_2=2O$，$\Delta H_0=680.2-190.1=490.1\text{kJmol}^{-1}$. 从表 A.2 可见，对于 O，$\Delta H^\circ_{298}-H^\circ_0=c_p\Delta T=6.20\text{kJmol}^{-1}$，对于 O_2，$H^\circ_{298}-H^\circ_0=c_p\Delta T=8.66\text{kJmol}^{-1}$，因而

$$\Delta H^\circ_{298}=490.1+8.66-2(6.20)=486.3\text{kJmol}^{-1}$$

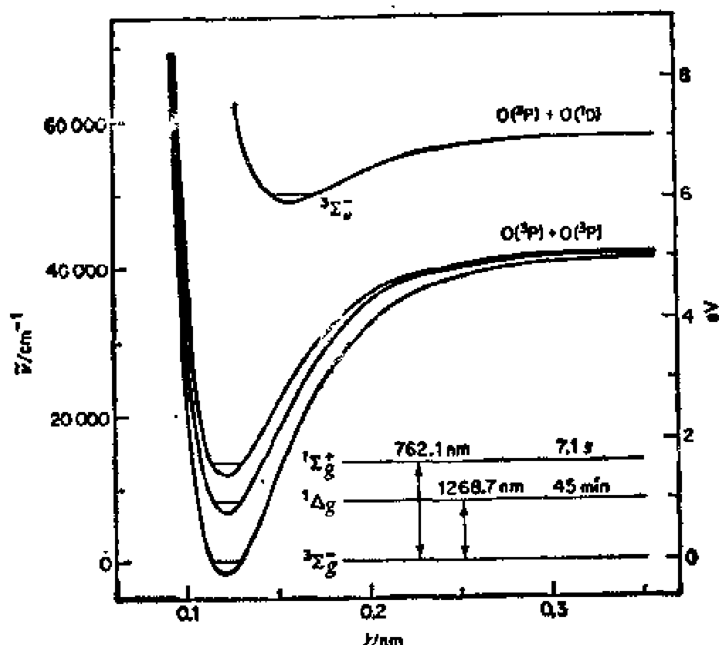


图 27.6 O_2 的电子基态，两个低能量激发单重态和一个较高能量的稳定激发三重态的势能曲线. 三个较低态的振动解离产生处于 ^{3}P 基态的氧原子，而从 ${}^3\Sigma_u^-$ 态解离产生一个 ^{3}P 氧原子和一个处于激发态 ^{1}D 的氧原子

27.5 多原子分子的激发态

多原子分子电子光谱的完全分析和对它的激发态的描述是困难的问题. 然而，我们可

以对述及电子跃迁的分子轨道的类型作出简化的描述。分子的基态轨道通常可以是σ型或π型。激发至反键轨道的σ和π型记为σ^*和π^*轨道。在杂原子如N和O上有些轨道上有孤对电子。这些是非键轨道记为n轨道。通常，最高电子能级的占有轨道，在电子光谱中特别重要。如—CO，—NO_2，—CONH等分子中的基团称为生色团（颜色载体），因为它们的吸收带在可见或近紫外，在结构中其他基团在这区域不吸收。

图27.7说明了简单的羰基化合物如甲醛HCHO的σ，π和n轨道，以及它们的激发态。描绘了轨道电子的等密度轮廓图并指出它们的近似能级。如果激发态轨道中的单个电子的自旋与较低轨道中余下的单个电子的自旋相反，激发态的总自旋为$S=O$，多重性$2S+1=1$，该状态称为单重态。如果上轨道和下轨道的两个电子具有相同的自旋，$S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$，$2S+1=3$，该激发态为三重的。正如21.11节中氦原子的情况，所以激发态可以分为单重或三重，三重态在能量上比相应的单重态能量较低些，这与Hund规则一致。

$n\to\pi^*$和$\pi\to\pi^*$跃迁的重要例子是由于多肽键中的肽键：—C(O)$\overset{\cdots}{=}$NH引起蛋白质分子的紫外吸收。210nm处的带是由$n\to n^*$跃迁产生的，而190nm的带则为$\pi\to\pi^*$跃迁产生。蛋白质也在紫外240—280nm范围内吸收，这时的生色团是色氨酸、酪氨酸和苯基丙氨酸的芳香侧链环等。

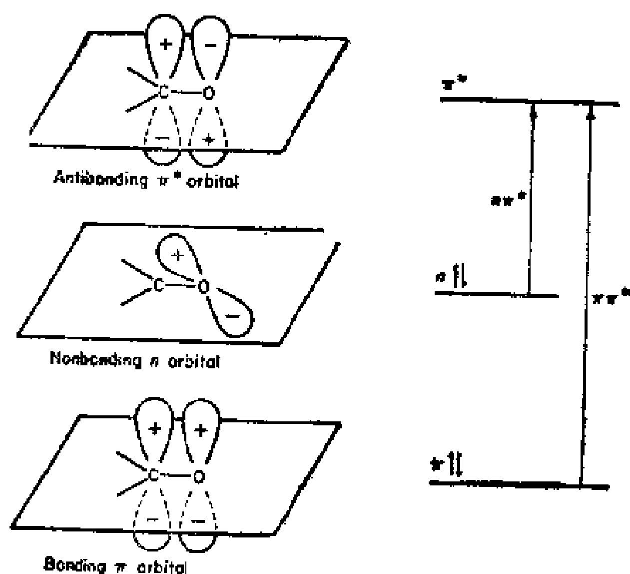


图27.7 羟基化合物中的分子轨道。典型的$n\pi^*$跃迁在$\lambda=280$nm $\epsilon=10$，$\pi\pi^*$跃迁在$\lambda=180$nm $\epsilon=1000$

27.6 光化学原理

1818年Grotthuss和Draper阐述了光化活化原理：只有被物质吸收的光对发生光化学变化是有效的。当时，对散射过程和量子跃迁之间的差别还不了解，所以这活化原理在当时是有用的。现在看来，这原理几乎成为讨论任何光化学反应的不言而喻的起点。

1908年Stark和1912年Einstein提出了分子光化学反应的能量量子化的概念。他们

阐述了量子活化原理：在光化学过程的最初步骤中，一个分子通过吸收一个辐射量子而活化。这原理从本质上清楚地区别了光吸收的最初阶段和化学反应的最后过程，一个活化的分子并不一定经历反应；另一方面，在某些情况下，一个活化分子可以通过链机理引起许多其他分子的反应。这样，量子活化原理决不应该解释为一个分子因量子的吸收而起反应。Stak-Einstein 原理的正确性通常取决于激发态短促的寿命和照明的强度很低这样的事实。随着相干高强度激光光源的发展，观察给定的分子吸收多于一个光量子的初级的光化学过程已成为可能，而其他更复杂的相互作用过程的观察也成为可能。

能量 $E=Lh\nu$，L 为 Avogadro 常数，E 被称为一个 Einstein。Einstein 的值取决于波长，对于橙黄色光 $\lambda=600\text{nm}$

$$E=\frac{(6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1})\times(6.63\times10^{-34}\text{Js})\times(3.00\times10^{8}\text{ms}^{-1})}{(600\times10^{-9}\text{m})(10^{-3}\text{KJJ}^{-1})}=199\text{kJ}$$

这能量足够使颇弱的共价键破裂，但对 C—C 键和其他具有能量高于 300kJmol^{-1} 的键，需要紫外区的辐射才能使键破裂。

例 27.5 具有频率二倍于 347.2nm 的红宝石激光有 100J 的输出功率，脉冲时间为 20ns。如果所有的光都被 0.10moldm^{-3}，10cm^3 二萘嵌苯溶液吸收，有多少分数的二萘嵌苯分子被活化？

$$每一个光量子能量=hc/\lambda=(6.63\times10^{-34}\text{Js})(3.00\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})/347.2\times10^{-9}\text{m}$$
$$=5.73\times10^{-19}\text{J}$$

$$每脉冲量子数=100\text{J}/5.73\times10^{-19}\text{J}=1.75\times10^{20}$$

$$活性分子的分数=\frac{1.75\times10^{20}}{(10\times10^{-3}\text{dm}^3)(10^{-1}\text{moldm}^{-3})(6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1})}$$
$$=0.29$$

光化学反应的量子产额 Φ 是每吸收一个光量子所消耗的反应物的分子数或生成产物的分子数。当我们仔细研究光化学活化作用的机理时，将需要定义另外更特殊的量子产额。

光能测量计是测量入射辐射总量的一种装置。光能测量计的基本类型为由许多热电偶串连而成的热电池。它们的热接点放入黑表面，该表面吸收所有的入射辐射并将其转化为热。国家标准局存有一已知能量输出的已校正过的灯。由热电堆输出的电压首先用这标准灯测量，然后再用它对未知强度的辐射源测量。在光化学研究中，反应器安装在热电堆和光源之间，反应体系吸收的辐射通过容器在充满时和空着时的读数之差来测量。

使用各种化学光能测量计通常是很方便的，这种光能测量计的测量是基于预先用高精

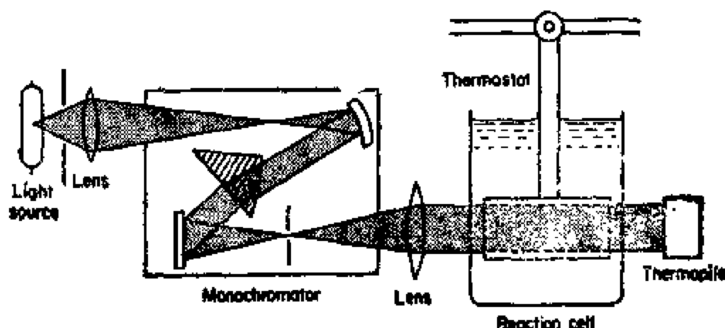


图 27.8 光化学反应的装置。从光源发出的光通过单色器，单色器可输出指定范围内的狭的波长段。单色光通过反应池，未被吸收的部分用光能测量计测量

确度测量得到其量子产额 Φ. 用来作为化学光能测量计的最出色的反应是草酸铁*的分解反应：



$$(C_2O_4)^{2-}+2Fe^{3+}\xrightarrow{h\nu}2Fe^{2+}+2CO_2(g)$$

在 334nm 处量子产额 $\Phi=1.25$。

图 27.8 画出光化学研究的实验装置。

例 27.6 在光分解反应中（光解作用）$2HI\to H_2+I_2$，在光波长 $\lambda=253.7$nm 处，当分解 1.30×10^{-2}mol HI 时，能量的吸收为 3070J. 求反应的量子产额 Φ?

253.7nm 处的一个量子的能量 $\epsilon=h\nu=(6.63\times10^{-34}\text{Js})(3.00\times10^{8}\text{ms}^{-1})(253.7\times10^{-9}\text{m})=7.83\times10^{-19}$J. HI 吸收了 $N=3070/7.83\times10^{-19}=3.92\times10^{21}$ 个量子或 $3.92\times10^{21}/6.02\times10^{23}=6.51\times10^{-3}$ Einstein

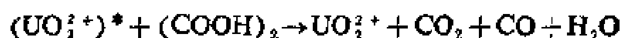
则量子产额为 $\Phi=\dfrac{\text{反应物的摩尔数}}{\text{吸收的Einstein}}=\dfrac{1.30\times10^{-2}}{6.51\times10^{-3}}=1.99$

（如何解释这个值？）

当一个分子吸收一个量子然后将其激发能转移到不同种类的分子上时发生光敏作用。因为光敏作用能导致分子的光化活化，而分子本身却不吸收相应的波长的光，所以光敏作用有其重要的应用。例如，最能重复的化学反应之一是草酸在双氧铀盐的光敏作用下分解。双氧铀离子 UO_2^{2+} 吸收 250～450nm 的辐射变为一个激活离子$(UO_2^{2+})^*$，该离子将其能量转移到草酸的一个分子上引起分解，



$$UO_2^{2+}+h\nu\to(UO_2^{2+})^*;$$



$$(UO_2^{2+})^*+(COOH)_2\to UO_2^{2+}+CO_2+CO+H_2O$$

这个反应在 $\lambda=365$nm 时的量子产额为 0.49。

27.7 分子激发的途径

在大部分分子中，一个量子的吸收引起从单重基态到单重激发态的跃迁。通常，有一个三重态稍低于激发的单重态。在电子激发态中，由电子成对键中的一个电子激发到较高的状态。如果被激发电子与激发前与它配对的电子是自旋反平行的，则激发态为单重，但如果被激发电子的自旋与它配对的电子的自旋是平行的，则该态为三重的。

图 27.9 画出了典型的状态间关系图。紧接着最初的量子跃迁后，在任何光化学反应或荧光辐射发射产生之前可发生一系列极端快速的过程。首先，存在内部的转换：在最初量子跃迁后到达哪个较高的单重态是无关紧要的。但常常存在一个快速无辐射过程使电子激发能转化为环境的热能，而承受热能的是未激发分子或溶剂分子。这样，激发分子很快地达到最低激发单重态 S_1。其次，存在系统间过渡：在最低激发单重态 S_1 和三重态 T_1 之间的竞争中，某些能量通过无辐射过程转化为三重态。在典型的多原子分子中，它的激发能量都以一定的几率达到最低激发单重态或者是达到最低激发三重态。所以，激发的基本模型包括三个重要态：基态单重态 S_0，第一激发单重态 S_1，第一激发三重态 T_1。

如图 27.9 所示，最初步骤形成的激发分子能再发射一个相同或者不同频率的 $h\nu$ 量子，这种发射为荧光或磷光。相同重数（通常是两个单重）的两个状态之间的辐射跃迁称

* C.G.Hatchard, C.A.Parker, *Proc.R.Soc.(Lond.)*, *A*235(1956).

为荧光，不同重数（通常为三重到单重）的两个状态之间的辐射跃迁称为磷光。在这些过程中，至今机理还不清楚的两个状态之间的辐射跃迁都称为冷光。

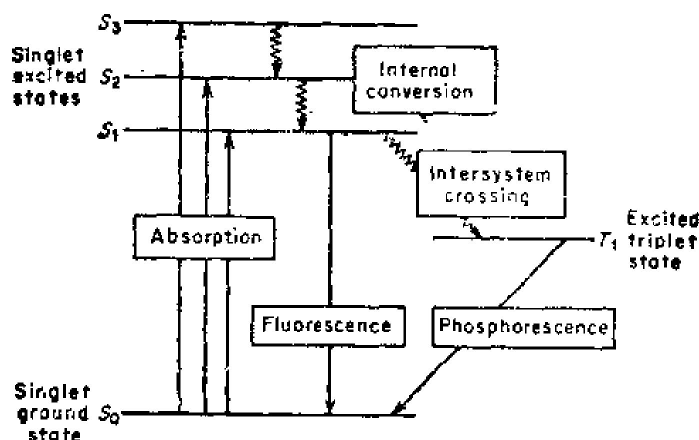


图 27.9 光化学过程中所包括的分子能级：Jablonski 示意图

27.8 荧光

荧光是从一个真实激发态发出的电磁辐射．不要与辐射的散射相混淆，散射包括波长不变的 Rayleigh 散射和波长改变的 Raman 散射．在散射过程中，不存在稳定的激发态．

荧光光谱用荧光光谱仪测定．这仪器是以两个单色器为基础．激发单色器提供了从光源到样品池的可变波长．发射单色器用于分析从样品发射出的荧光．可得到两种荧光光谱．在发射光谱中，样品用固定波长的光照射，然后记录发射的光谱．在激发光谱中，样品用整个波长范围的光照射．在某固定波长处记录荧光强度．

一个不受碰撞而扰动的分子，处在激发态的自然寿命通常约为 10^{-8}s，但它可以处在 10^{-9}s 到几秒的范围中的任一点．在 100kPa 的压力下，一个分子在 10^{-8}s 内约经受 100 次碰撞．结果，大多数气体体系，在大气压下，激发分子通常在它们得到机会发出荧光以前，就由于碰撞转换了它们的能量．如果激发能转化为热能，荧光就被称为猝灭．在某些这样的体系中，如果压力降到足够低，仍可观察到荧光．

荧光猝灭的动力学是基于一个激发分子 M^* 的两个平行反应，它可能以荧光的方式发射一个光子或它也可能被猝灭剂 Q 碰撞而失去活性．



$$\text{荧光：}\quad M^* \xrightarrow{k_1} M + h\nu$$



$$\text{猝灭：}\quad M^* + Q \xrightarrow{k_2} M + Q$$

如果[M]≪[Q]，M^* 被未激发分子 M 碰撞而失去活性可被忽略时，那些荧光分子的分数就是荧光产额 Φ_F，为

$$\frac{1}{\Phi_F} = \frac{k_1[M^*] + k_2[M^*][Q]}{k_1[M^*]} = 1 + (k_2/k_1)[Q] \tag{27.8}$$

这就是 Stern—Volmer 方程．图 27.10 示出与方程(27.8)一致的 NO_2 荧光的猝灭数据图．常数 k_1 可用从激光器发出的纳秒光脉冲照射 NO_2 样品来测量，随后测量荧光的发射强度，

测量荧光衰减的速度并外推至压力为零时得到 k_t。

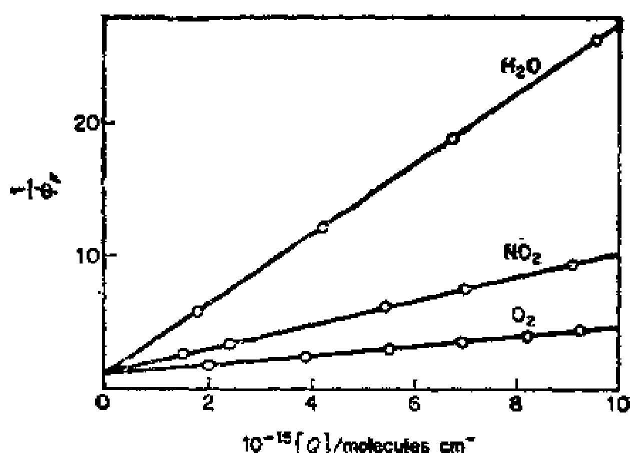


图 27.10　NO_2 荧光的猝灭为各种气体浓度[Q]的函数 Stern-Volmer 图

例 27.7　从 NO_2 的荧光衰减测量得 $k_1 = 2.0 \times 10^4 s^{-1}$，从图 27.10 上 300K 的数据计算 k_2 和 $H_2O + NO_2$ 的猝灭截面积 σ_Q

[$\sigma_Q = (\pi d_{AB}^2)$从方程 (15.7) 得到]

Stern-Volmer 图的斜率为 $k_2/k_1 = 27.6 \times 10^{-16} cm^3$ 分子$^{-1}$

$k_2 = 55.2 \times 10^{-18} m^3$ 分子$^{-1} s^{-1} = \sigma_Q (8kT/\pi\nu)^{1/2}$

$$\mu = (18 \times 46/64 \times 6.02 \times 10^{23}) 10^{-3} = 2.15 \times 10^{-26} kg$$

$$\sigma_Q = (55.5 \times 10^{-13} m^3 \text{分子}^{-1} s^{-1})$$
$$(3.14 \times 2.15 \times 10^{-26} kg / 8 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 J)^{1/2}$$
$$= 7.9 \times 10^{-20} m^2$$

这约为半个实心球的碰撞截面积，所以二至三次碰撞足以使荧光猝灭。

27.9　解离和预解离

如果一个分子吸收一个比它的所有键中任何一个键的能量大的光子，就可能解离成原子或自由基。可能有几种不同的解离途径。

如果跃迁发生在从基态到一个不稳定的激发态，而较高的状态的能量又不是量子化的，在光谱上，该跃迁被称为没有振动或转动精细结构的连续吸收带。在图 27.5 中的激发态是具有量子化能级的稳定态。从基态到较高状态的电子跃迁可以按 Franck-Condon 原理用势能曲线之间的垂直线来确定。当终态具有确定的量子能级时，可以看到具有振—转精细结构的吸收带。然而，在 Franck-Condon 跃迁中最终状态落到激发态的解离能以上时，可看到类似于图 27.3 和 27.4 中表示的谱带。分子在单一振动周期范围内解离，吸收带的结构将在连续吸收的一开始就消失。

有时所观察到的吸收光谱是没有明显确定的连续谱的起点，但是一系列的更宽和更弥散的转动线组位于前面，然后是通常的线系。图 27.11(a) 给出了一个例子，这效应称为预解离。根据如图 27.11(b) 所示的激发态的势能曲线对其解释。除稳定激发态 A 以外，还有非键激发态 B，其势能曲线与稳定态的势能曲线交叉。在 A 中的振动分子有时可产

主无辐射跃迁到 B，接着被解离。这样的跃迁减少了激发态分子的平均寿命 τ，符合 Heisenberg 关系 $\Delta\epsilon\Delta\tau=h/2\pi$，增加了激发态能级中能量的不确定性。较高电子状态的振动能级不会受更多的影响，因为稳态势能线与非键曲线交叉以前，分子仍可以经历几种振动。然而，转动周期 τ_r 通常比振动周期 τ_v 约长 100 倍，分子没有时间在它解离以前建立一个确定的转动态。结果，吸收光谱中的转动线在预先解离刚开始时就明显地变宽。在发射光谱中预解离由其谱线加宽而作为标识，然后，达到一定的 J 值，其转动精细结构完全消失。

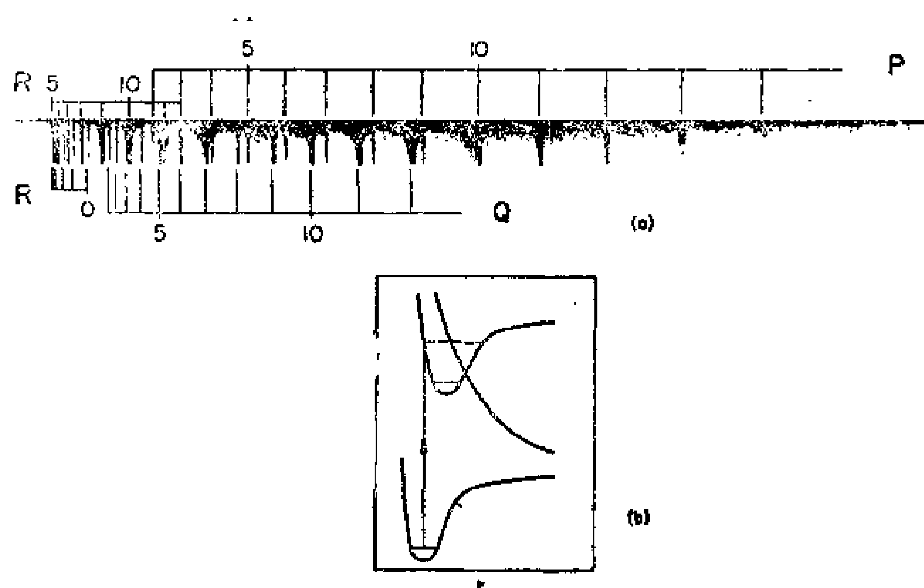


图 27.11 (a) AlH 吸收光谱中的预解离，J 相对于较低态，$\Delta J=+1,0,-1$ 分别为 R,Q 和 P支。注意 $J'=9$ 处的弥散起点。接着为带的中断，(b) 根据势能曲线对预分解的解释 [G. Herzberg. *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals* (Ithace, NY, Cornell University Press,1971)]

27.10 第二光化学过程

如果分子因吸收辐射量子而解离，那么扩展的二次反应就可以发生，因为碎片通常是高活性的原子或自由基。有时也有初次分裂过程的产物，它仍处在电子或振动激发态。

当氯和氢的混合物暴露在 Cl_2 的吸收光谱 ($\lambda<480$nm) 的连续范围内时，就很快形成了氯化氢。量子产额 Φ 为 10^4 到 10^6。1918 年 Nernst 用长反应链解释了 Φ 的高值。第一步是氯分子的解离



$$(1)\ Cl_2+h\nu\rightarrow 2Cl \qquad \Phi I_a$$

其中 I_a 是吸收光的强度，接着为



$$(2)\ Cl+H_2\rightarrow HCl+H, \qquad k_2$$



$$(3)\ H+Cl_2\rightarrow HCl+Cl, \qquad k_3$$



$$(4)\ 2Cl\rightarrow Cl_2\ (\text{在壁上}) \qquad k_4$$

如果我们以通常方法对[Cl]和[H]建立稳定态表式 (13.16 节) 生成 HCl 的速度为

$$\frac{d[HCl]}{dt}=k_2[Cl][H_2]+k_3[H][Cl_2]=\frac{2k_2\Phi I_a}{k_4}[H_2]$$

键终止的步骤可能是气相氯原子与第三物体 M 的配合下带走过剩的能量后的再结合，以此来取代反应(4)，



$$(5)\quad Cl+Cl(+M)\rightarrow Cl_2(M) \qquad k_5$$

在这情况下，计算速度表式为

$$\frac{d[HCl]}{dt}=k_2\left[\frac{\Phi I_a}{k_5[M]}\right]^{1/2}[H_2]$$

很可能在大多数实验条件下，反应(4)和(5)对键的终止都有贡献，因为在纯 H_2 和 Cl_2 的实验中，速度正比于 I_a^n，n 约在 $\frac{1}{2}$ 和 1 之间。

与 H_2+Cl_2 反应的高量子产额相反的是烷基碘在光化学分解(光解作用)中的低产额。这些化合物在近紫外有一个连续的吸收区域，因而导致它们断裂成烷基自由基和碘原子。例如，$CH_3I+h\nu\rightarrow CH_3+I$。光解作用的量子产额仅约为 10^{-2}。低 Φ 的理由多半是因再结合的二次反应，$CH_3+I\rightarrow CH_3I$。只有很少自由基与另一些烷基碘起反应，$CH_3+CH_3I\rightarrow CH_4+CH_2I$。

27.11 闪光光解作用

闪光光解作用技术，对反应以前仅具有短寿命的原子和自由基的研究特别有用。能量高达 10^5J，能持续 10^{-4}s 的强闪光，是用一组电容器，在惰性气体中如氩和氪放电得到的。反应物放在与灯源竖直线平行的容器中，在闪光的一瞬间发生扩展的光解作用。光解作用的主要产物，通常为自由基和原子，它们产生的浓度通常比那些在实验中用低强度连续照耀下所产生的产物浓度高得多。一种好的方法是，紧接着自由基反应后即连续记录它们的吸收光谱。

在 Ronald Narrish 和 George Parter 的早期工作中，光谱是随着闪光之后作间隔的照相记录，第二个闪光紧接着第一个闪光——特殊闪光——即照相闪光，以后在精确的短

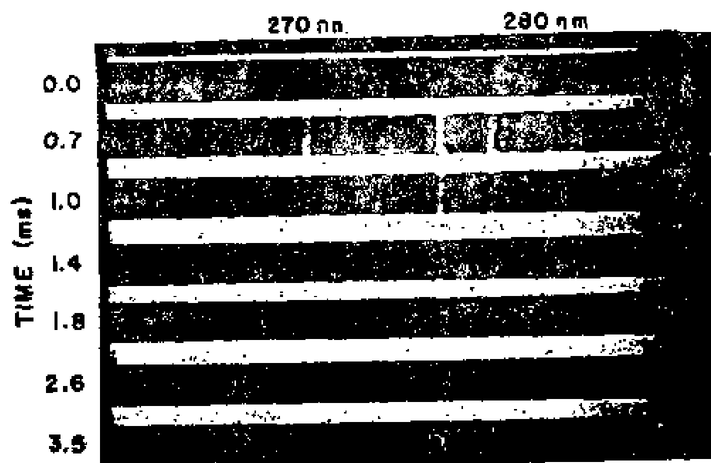


图 27.12 Cl_2+O_2混合物的闪光光分解中 ClO 光谱的时间序列，[ClO]的蜕变是双分子的

间隔时作电子触发。特殊闪光被排列为照相是在微秒到毫秒范围内连续次测量的产物的吸收光谱。在反应顺序中的每一点都要求一次单独的实验。图 27.12 示出得到 Cl_2 和 O_2 混合物中 ClO 的生成和蜕变数据的例子。这个体系是完全可逆的：只有 ClO 自由基在照相闪光中形成，在闪光以后，其完全反应为 Cl_2+O_2。ClO 形成的机理多半是通过一个中间络合物 ClOO，如，$Cl_2+h\nu \rightarrow 2Cl$，$Cl+O_2 \rightarrow ClOO$，$ClOO+Cl \rightarrow ClO+ClO$。ClO 的蜕变符合理想双分子动力学，$-d[ClO]/dt=k_2[ClO]^2$，在 298K，$k_2=4.8\times 10^7 dm^3mol^{-1}s^{-1}$。

27.12 凝聚体系中的能量转移

在一个凝聚相中，能量可以在分子之间越过相当大的距离传递。这种长范围的能量传递是 1924 年由 Jean Perrin 在荧光去偏振的探索工作中发现的。如果染料处于低浓度，当溶液中的染料用偏振光照射时，发射的荧光也被偏振化，但随着染料浓度增加，荧光的偏振程度下降。Perrin 得出结论，发射去偏振荧光量子的染料分子与吸收偏振光的激发量子的分子是不同的。电子激发能量可以从一个分子到另一个分子，在相当大的距离内传递，在溶液中可大到 10nm。

在以后对包含两种不同溶质的溶液的研究工作中，发现当一种溶质发射光时，另一种则吸收光，这种现象称为敏化荧光。这一发现给激发能量在分子间的传递提供了肯定的证明。一个明确的例子是观察 1-氯蒽和芘溶液，当大部分能量被 1-氯蒽吸收时，几乎所有的荧光发射都由芘表征。

能量的这种长范围分子间传递的理论，1948 年以来主要由 Förster 完成。传递主要取决于授体的发射带和受体的吸收带之间的重叠。激发授体与未激发受体的作用通过偶极-诱导-偶极机理，该机理类似于将在 30.6 节中讨论的 London 色散力，相互作用势随 R^{-} 而变化，R 为分子之间距离。

当授体和受体分子相互靠近时，可产生强相互作用，能量传递的 Förster 机理可以用 Davydov 的激子机理代替。激子是在晶体中或是在分子的有规则的排列中电子的激励。激子可以从一个位置跳到另一位置（并再跳回来）与分子振动周期比较，所需时间要短些，图 27.13 总结了 Förster 和 Davydov 机理之间的差别。

激发能量的传递是绿色植物中光合作用机理的基本要素。每一个光合反应中心涉及到约 300 个叶绿素和其他色素分子，这 300 个分子起了光的收集器的作用，它集合光能量量子并快速将这激发转移到叶绿素的隔膜中的反应中心上去。Förster 和 Davydov 的两种机理对能量传递都可能有贡献。

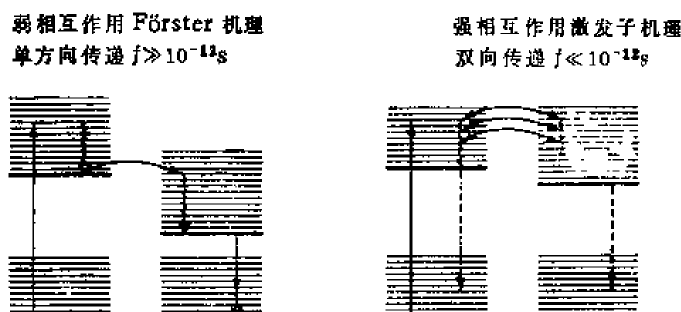


图 27.13　在凝聚介质中能量传递的 Förster 和 Davydov 机理

习　题

1. Fe(Ⅱ)细胞色素溶液，c 为530nm，pH6.8，在1cm长的池中浓度为5.3×10^{-5}moldm^{-3}，该溶液的吸收系数为0.54，计算其摩尔吸光率，单位用m^{2}mol^{-1}和dm^{3}mol^{-1}cm^{-1}。
2. 如果一溶液中包含两种溶质 x 和 y，它们每一种都符合Lambert-Beer定律，可以在两个不同的波长测量混合物的吸光度 A_1, A_2，证明 x 和 y 的浓度为
$$[x]=D(\epsilon_{2y}A_1-\epsilon_{1y}A_2)$$
$$[y]=D(\epsilon_{1x}A_2-\epsilon_{2x}A_1)$$
其中 $D=(\epsilon_{1x}\epsilon_{2y}-\epsilon_{2x}\epsilon_{1y})^{-1}$
3. 氨基酸色氨酸(W)和酪氨酸(Y)在pH12时，摩尔吸光率为：
$$W:\ \epsilon(240\text{nm})=1960,\ \epsilon(280\text{nm})=5380\text{moldm}^{-3}\text{cm}^{-1}$$
$$Y:\ \epsilon(240\text{nm})=11300,\ \epsilon(280\text{nm})=1500\text{moldm}^{-3}\text{cm}^{-1}$$
在1cm分光光度计样品池中测量两个氨基酸溶液得 $A(240)=0.660$，$A(280)=0.252$，计算W和Y在溶液中的浓度（见习题2）
4. 假设有一指定分子其具有UV吸收带和IR吸收带并且它们约有同样的振动强度 f，如何比较它们的吸收强度？这个差别的物理原因是什么？
5. 图27.4示出了Si^{14}N的(0,0)带，如果拍摄Si^{15}N的光谱，观察到谱带起点向紫外移动，关于SiN上、下电子态的相对振对频率能作出什么结论？
6. 在Franck-Condon原理的基础上，画出可以用来解释以下观察结果的基态和激发电子态的势能曲线：一个分子有一宽的无结构吸收带但其发射光谱为尖锐的确定的线结构。
7. 253.7nm水银灯的1 Einstein紫外光能量用kJmol^{-1}表示为多少？
8. 丙醛$CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$在27.0kPa，300K用302nm辐射照射，产物CO的量子产额为0.54。如果光在3.00mW吸收，计算CO生成速度。光吸收为每秒多少Einsteins？
9. O_2的键能为每摩尔5.16eV，可能使O_2分子解离成基态原子的辐射的最大波长为多少？如果用 $\lambda=150$nm的UV光使O_2解离，生成O原子的平均动能是多少？在什么温度下O原子具有这一平均动能？
10. 在叶绿素存在下的光合反应可写成：



$$CO_2+H_2O+xh\nu\rightarrow CHOH+O_2$$
反应的 ΔU 为502kJmol^{-1}。叶绿素对 $\lambda=594$nm的光有一个吸收极大值。对于以上光合反应需要多少这种光量子 x？
11. 太阳光的最大强度在光谱的绿色区域600nm左右，但绿色的叶绿素在这个区域明显地不吸收。如何从进化论的（或目的论）观点解释这一情况？
12. 在200°C $P=210$Pa的N_2使激发的Na的荧光强度下降50%。如果激发Na原子的自然寿命为10^{-7}s，计算N_2的猝灭截面积。
13. 在260nm TI噬菌体的非活性量子产额为3×10^{-4}，如果噬菌体的摩尔质量 $M=10^7$gmol^{-1}，比体积为0.65cm^{3}g^{-1}。估算噬菌体碎片的靶截面，在该处量子的吸收有致死效应。
14. 三氯甲烷的光化学氯化作用$CHCl_3+Cl_2=HCl+CCl_4$，符合速度方程 $d[CCl_4]/dt=k'I_a^{1/2}[Cl_2]^{1/2}[CHCl_3]$，其中 I_a 为吸收光的强度。设计一种反应图来解释这一动力学。如果用间歇（闪光）光源研究反应，在很低的闪光速度下，量子产额为快闪光速度的一半，请解释。
15. 一维势箱中，电子的电偶极跃迁的选择定则是什么？
16. 汞"共振辐射"($P^3\rightarrow{}^1S$)猝灭荧光中H_2的有效截面积为6.07×10^{-20}m^{-2}。如果不存在H_2时的荧光强度为100，H_2存在时且$H_2=10^4$Pa，在300K时其荧光强度为多少？Hg($^3P_1$)的自然寿命为

10^{-8}s.

17. 问题16中的猝灭反应为 $Hg+H_2=HgH+H$. 计算在该容器中H原子的生成速度? 该容器中, H_2 的压力为1kPa, 在300K时. 所含汞蒸气用100W的汞放电灯照射, 求放电灯发射Hg共振线(253.7nm)的效率为10%. 假设, 紫外辐射的1%被反应容器吸收.

18. 将一照相底板暴露在10^3W闪光灯(有效波长为600nm)中10^{-3}s, 距闪光距离为100m. 如果50%的能量作为光发射到达灵敏的照相底板上, 估计在颗粒直径为10μm的AgBr中所产生银原子的数目?

第28章 结 晶 学

1669 年哥本哈根的解剖学教授，北方名誉主教 Niels Stensen，比较了一大批石英晶体的面间角，他发现在不同晶体中的相应的角总是相同的。1780 年接触测角器发现以后，这结论被推广到其他物质，面间角的守恒称为*结晶学第一定律*。

晶体靠分子或离子沉积在它表面上而生长，具有最大面积的表面是那些在其上面粒子沉积最慢的表面。改变沉积的速度可以使晶体的外形或*习性*发生变化。从水溶液中生长的氯化钠为立方体，但从 15% 尿素水溶液中生长的则呈八面体，尿素优先被吸附在八面体表面上阻止钠和氯离子的沉积，因而使这些表面随晶体生长扩展其面积。

1665 年 Robert Hooke 推测了晶体规整形式的原因，认为是由于小球形粒子有规则堆积的结果。

我想，如果我有时间和机会的话，我将会有可能只从球状粒子的三或四个不同的位置或姿态产生出多样的和稀奇古怪的规则的图形并且确实是装饰和美化了大批的物体……

1895 年发现了 X 光，接着，1912 年由于 Max von Laue 的灵感观察到了被相信是规则排列在晶体中的原子对 X 光的衍射。以后，X 射线结晶学的进步成为过去的 70 年中最激动人心的科学进展之一。

28.1 晶体的面族和表面

晶体的表面和晶体内的面都与一组3个非共面的轴有关。考查图 28.1(a)，3 个轴的长度为 a,b 和 c，这 3 个轴被 ABC 面切割，截距为 OA,OB 和 OC。如果选择 a,b 和 c 为单位长度，截距的长度比可表示为 $\frac{OA}{a},\frac{OB}{b},\frac{OC}{c}$，这些长度比的倒数为 $\frac{a}{OA},\frac{b}{OB},\frac{c}{OC}$。总可以找到一组轴，在轴上晶面的倒易截距为小的整数。即如果 h,k 和 l 是小整数，

$$\frac{a}{OA}=h,\quad \frac{b}{OB}=k,\quad \frac{c}{OC}=l$$

这与1783 年首先被 R.J.Haüy 阐明的有理截距定理是等价的。1839 年 W.H.Miller 建议用倒易截距(hkl)作为晶面的指数。如果一个面平行于轴则截距为∞，Miller 指数变为 $\frac{1}{\infty}$ 或 0。这种标记方法同样可应用于画在晶体内的平面。在图 28.1(*b*) 中画出了某些立方晶体的面，可作为 Miller 指数的说明。

例 28.1 一晶面截晶体的三个轴为如下轴长倍数：3/2，2 和 1，这个面的 Miller 指数是什么？

倒数截距为 2/3，1/2 和 1，它们的整数比为 4:3:6 所以它为(436)面。

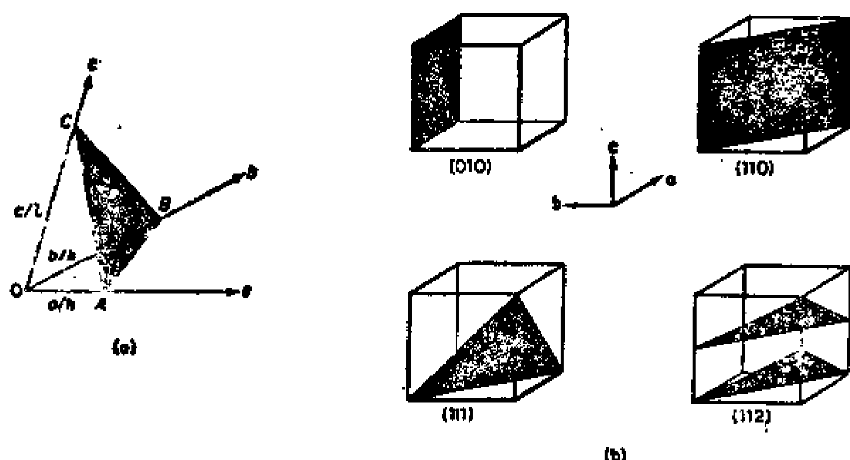


图 28.1 (a)被晶面所截的晶轴. (b)立方晶体中面的 Miller 指数

在晶面的 Miller 指数中，只有 $h:k:l$ 的比值是有意义的。这样(420)与(210)为同样的面。对于晶体中的面，用一个整数乘以 Miller 指数以改变晶面间的距离。这样，420 面包含了所有的 210 面和一组介于它们中间的面。在结晶学符号中(hkl)表示一个晶面，hkl(没有括号）表示一组晶面。负号写在数字上面 如$(1\bar{1}0)$。波形括号用来标记晶体中所有的等价面即晶体的外形。例如，我们说立方 NaCl 具有{100}外形，八面体 NaCl 具有{111}外形。

28.2 晶 系

按照用来表示它们面的一组轴为依据，晶体可指定为 7 个系，归纳于表 28.1 中。它们的排列从最一般的由 3 个不等长轴(a,b,c)和 3 个不等夹角(α,β,γ)规定的三斜晶系，到相互间为直角的 3 个等长轴构成的高对称立方晶系。图 28.2 列出了晶体所属的每一种晶系的例子。

表 28.1 7 个晶系

体 系	轴	角	举 例
三斜	$a;b;c$	$\alpha;\beta;\gamma$	重铬酸钾
单斜	$a;b;c$	$\alpha=\gamma=90°;\beta$	单斜硫
正交	$a;b;c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	正交硫
三方*	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma$	方解石
六方	$a=b;c$	$\alpha=\beta=90°;\gamma=120°$	石墨
四方	$a=b;c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	白锡
立方	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	岩盐

* 原著误为菱形(Rhombohedral)。——译者注

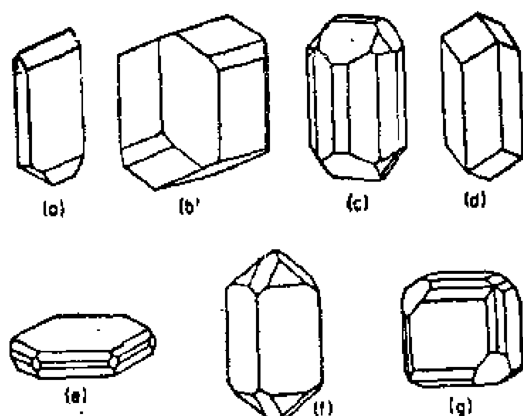


图 28.2　晶体的 7 种晶系(a)三斜，酒石酸氢锶；(b)单斜，硼砂；(c)正交，硫酸铅；(d)三方，方解石；(e)六方，碘仿；(f)四方，金红石；(g)立方，氯化钠．(C.W.Bunn 提供)

28.3　点阵和单位晶胞

结晶学中的一个基本几何概念是点阵．点阵是点在空间的一种无限的有规则的排列；从任何一点出发看周围环境都是完全一样的．三维点阵可用三个基本平移向量 **a**,**b** 和 **c** 来描述，因而，从一个点阵点到另一个点阵点的平移向量 **r** 可用基本向量写出：

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \tag{28.1}$$

其中 u,v 和 w 为整数或零．

用 3 个基本平移来确定一个平行六面体的 3 条边，该平行六面体被称为点阵的素点阵．单位晶胞可以重复以致覆盖整个点阵．同样，点阵可以用无限多方式分割成单位晶胞．例如，图 28.3(a)指出了二维点阵中两种不同的素晶胞，每一个素晶胞中含一个点阵点，因为晶胞中的 4 个角上每一个点都为 4 个晶胞所共用．因此在每一晶胞中的点的数目为$\left(\frac{1}{4}\right)(4)=1$．

点阵也习惯用复晶胞来定义．图 28.3(b)指出一个例子．在该例中相同的点阵用面心立方单位晶胞和一个素三方晶胞来表示．复晶胞含有的点阵点大于 1 个．例如，图 28.3(b)中的面心立方点阵包含一个在它们的顶点上的点[8 个顶点，每个顶点为 8 个晶胞共用，

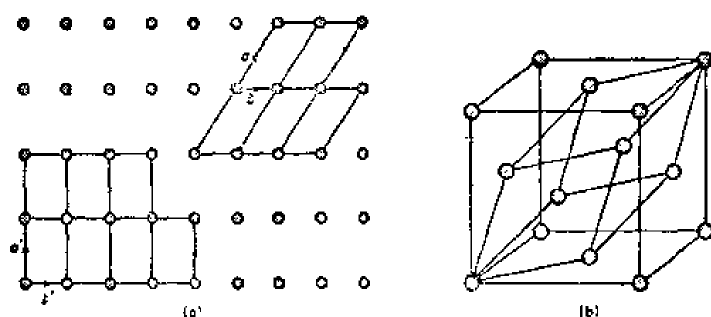


图 28.3　(a)平面点阵的各种素晶胞．(b)面心立方点阵的点也可以放在三方素点阵上．

则 $(8)\left(\frac{1}{8}\right)=1$]，3 个在它们的面上的点$\left[6\right.$ 个面每个面为两个晶胞共用，则 $(6)\left(\frac{1}{2}\right)=3\Big]$，所以，在这晶胞中点的数目为 4。在结晶学中使用复晶胞的原因是它们具有比素晶胞更高的对称性。

1848 年 Bravais 指出，所有可能的空间点阵都可归入 14 种类型之中。图 28.4 给出了这 14 种 Bravais 点阵。这 14 种点阵的选择是有点任意性的，因为在某些情况下可改变它的描述方式，但至少必须有 14 种不同的点阵。

在单位中任意点的位置是用指定它们的坐标 $(x/a, y/b, z/c)$ 来描述的，这坐标是确定一个单位的向量的长度的分数。例如，在 fcc 单位晶胞中面心的位置是 $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，$\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$，在 bcc 单位晶胞中体心的位置是 $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$

单位晶胞的体积为

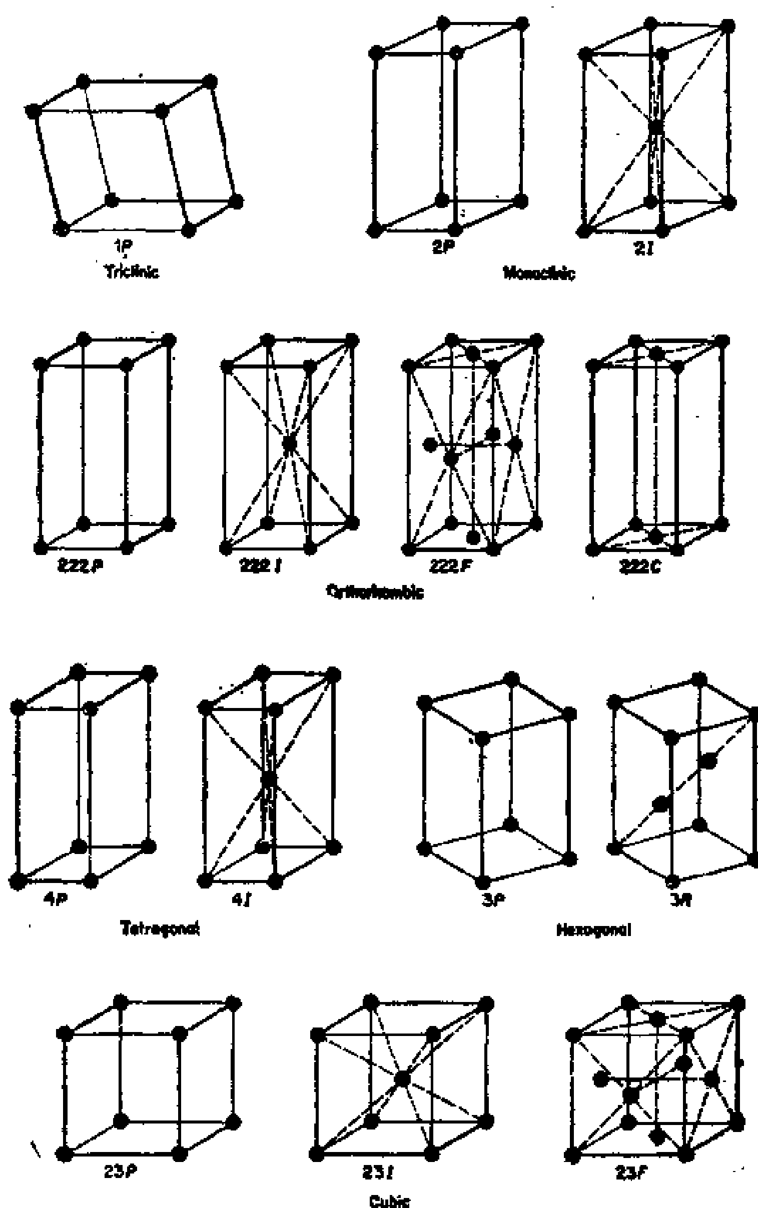


图 28.4　14 种 Bravais 点阵

$$V = abc(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2} \tag{28.2}$$

在单位晶胞中 hkl 面之间的距离可很容易用具有正交轴的晶胞（立方，四方，正交）来计算。图 28.5 指出了二维的计算，推广到三维为

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}} \tag{28.3}$$

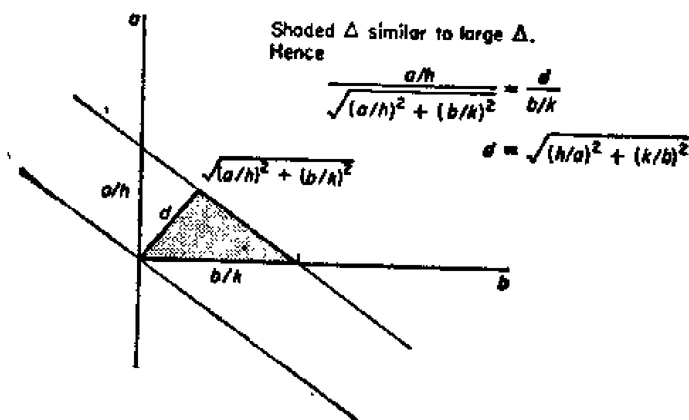


图 28.5　在具有正交轴的晶系中，面间距方程式的推导

例 28.2　体心立方结构中的铁晶体，在 25°C 单位晶胞长度 $a_0 = 286.1\text{pm}$，计算铁原子之间的最近距离。

角上原子（000）和体心原子 $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 之间是最近的距离。在直角坐标体系中任意两点之间的距离为

$$d = \sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}$$

在本题中 $d = \left(\sqrt{\left(\frac{1}{2}-0\right)^2+\left(\frac{1}{2}-0\right)^2+\left(\frac{1}{2}-0\right)^2}\right)a_0$

$$= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(286.1) = 247.8\ \text{pm}$$

2.84　对称性质——晶体的类

对晶系或 Bravais 点阵的详尽研究展示了一种不寻常的主要事实：可以出现的对称轴的种类仅为 C_2, C_3, C_4 和 C_6，从来没有见过具有 C_5, C_7, C_8 的晶体。事实上，不存在除了以上提到的 4 种对称轴以外的对称轴次。如在第 25 章中提到的，C_5，C_7 和其他轴次确实在孤立分子中出现。例如，二茂（络）铁是众所周知的具有 C_5 对称轴的分子。为什么 C_5 存在于分子中而不存在于晶体中？其理由为，用五重对称图形不可能填满所有的空间。图 28.6 显示了二维的这一结果。用平行四边形(C_2)，等边三角形(C_3)，正方形(C_4) 或规则六边形(C_6)铺满地板是可能的，但不可能用规则的五边形，七边形等等来铺满而不留下空隙。由于真实晶体从未展示出 C_2, C_3, C_4 和 C_6 以外的轴对称元素。这一事实可导出以下主要结论：晶体必须由规则的子单位构成，这些子单位以一定的几何排列充满整个空间。从自然界中所观察到的有规则的晶体型式是结构中内部规律性的外部体现。这样，14 种 Bravais 点阵的意义更明确了——它们是 14 种可能充满空间的点的规则排列方式。

所以，晶体中的对称元素被限制为以下几种：$m, C_2, C_3, C_4, C_6, i, E$. 结晶学的点群被限制为能从这些对称元素所形成的群. 确切地，有 32 结晶学点群，它们表征了 32 种晶体类. 所有的晶体必须归入 7 个晶系中，而在每一晶系中有几个晶类. 只有一种具有全对称的性质称为全对称类.

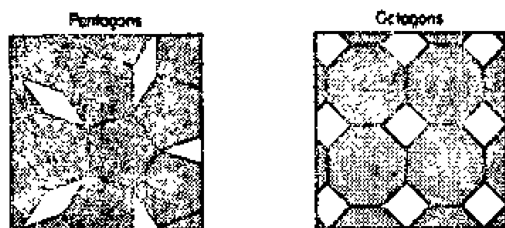


图 28.6　不可能用规则的五边形或八边形完全覆盖所有的面积

28.5　晶体结构

晶体结构是一种由原子和原子团组成的全同的重复单位的有规则的排列. 这种重复单位被称为晶体结构的基元. 如果这个基元被放到所属结构的每一个点阵点上就成了晶体结构，可写为：

点阵＋基元→晶体结构

研究点阵和晶体结构的正确定义正是所要求的，而当表示晶体结构中的原子、离子或分子的排列时，不要错误地应用点阵一词.

晶体结构的基元可以是单个的原子. 例如，铁的结构是体心立方 (bcc) 点阵，在该点阵中每一个点由铁原子占据［图 28.7(a)］. 基元由一个铁原子组成. 单位点阵决定了铁原子在晶胞中的位置为$\left(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$. α-锰的结构也是 bcc 点阵，但它的基元由 29 个 Mn 原子组成，如图 28.7(b).

基元也可以由多于一种原子的一群原子组成. 例如，CsCl 的晶体结构为简单立方点阵，基元是 CsCl 单位，如图 28.7(c) 所示. 注意，CsCl 不是体心立方点阵，它不应该属于 bcc 结构. CsCl 结构的基元是$\left[\mathrm{Cl}(000),\ \mathrm{Cs}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\right]$. 基元用标出组成基元的原子的坐标和种类来描述.

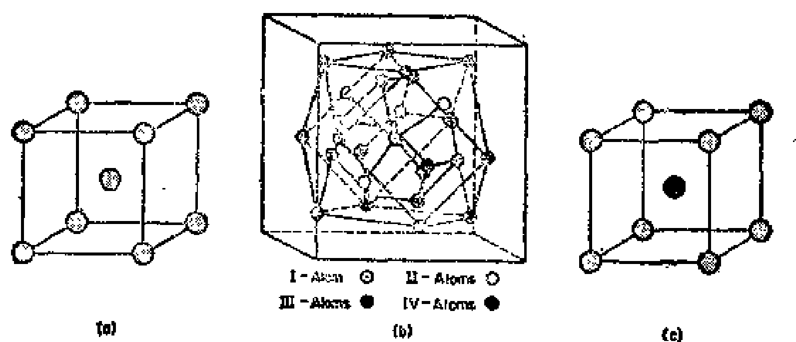
在晶体结构中，点阵的完全对称性有所变动，其中几何点由原子团代替. 因为这些原子团不像原始点那样需要具有如此高的对称性，在每一个晶系中可以出现几个比全同对称性低的对称类型.

例 28.3　α-Mn 在 298K 的密度 ρ 为 $7.40\times10^3\mathrm{kgm^{-3}}$ 计算图 28.7(b) 中单位晶胞的长度 a.

单位晶胞含 $z = 2\times29$ Mn 原子，Mn 的摩尔质量 $M = 54.94\times10^{-3}\mathrm{kgmol^{-1}}$.

$$a^3 = \frac{ZM}{L\rho} = \frac{(58)(54.94\times10^{3}\mathrm{kg\ mol^{-1}})}{(6.02\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}})(7.40\times10^{-3}\mathrm{kgm^{-3}})} = 7.153\times10^{-22}\mathrm{m^3}$$

$$a = 8.94\times10^{-8}\mathrm{m} = 89.4\ \mathrm{nm}$$



α 铁结构 αMn 结构 氯化铯结构

基元：一个 Fe 原子 基元：29 Mn 原子簇 基元：Cl 在 000 Cs 在 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

点阵：体心立方 点阵：体心立方 点阵：简单立方

图 28.7 用各点阵和基元描述三种不同的立方晶体结构：
(a) 铁 (b) α-Mn；(c) 氯化铯

28.6 空间群

晶类是有限图形可能的对称操作群即真实晶体。它们由对称元素的操作所组成，这些操作使晶体中至少有一点不变，这就是它们被称为点群的原因。

在被认为是图形在空间无限推广的晶体结构中，允许有新类型的对称操作出现，这种对称操作使每一点都发生变化，就称为空间操作。新的对称操作包括平移还有转动和反映。只有无限推广的图形能有一个空间操作（平移）作为对称操作。平移与点群的对称操作的联合结果所得到的新的对称元素是滑移面和螺旋轴。滑移面引起的动作是穿过一个平面的反映，紧接着平行于该平面作特定的平移。螺旋轴是绕轴的转动和在沿轴方向上的平移的联合动作，平移的距离等于该方向上点阵间距的某些分数。

无限图形的对称操作的可能群被称为空间群。它们是由 14 种 Bravais 点阵连同 32 点群组合产生的。存在 230 种可能的结晶学空间群。空间群可以看作为结晶学的万花筒。如果在一个群中引入一个结构单元，空间群的操作可以立即产生出一个完整的晶体结构，正如一个万花筒的镜子把 n 个颜色纸的点变成对称图形一样。空间群表示了晶体结构对称性质的总体，而对它的测定仅用其外形或宏观性质是不够的，必须建立一种晶体内部结构的测定方法，X 射线衍射法使这一结构测定成为可能。

28.7 X 射线结晶学

1912 年 Munich 大学的物理学家对结晶学和 X 射线都感兴趣。P.P.Ewald 和 Arnold Sommerfeld 正在研究光波通过晶体的途径。在这项工作的讨论中，理论物理学家 Max Von Laue 指出，如果辐射的波长变为晶体中原子之间距离那样小就会产生衍射图案。可以证明，在这样的波长范围中有 X 光。W.Friedrich 和 P.Knipping 同意去做这实验。X 光通过硫酸铜晶体给出了衍射图案。图 28.8 给出了由 Laue 法得到的X 射线衍射图案的新的例子。这样，X 射线的波动性质就确定无疑了从而开始了 X 射线结晶学这一门新学科。

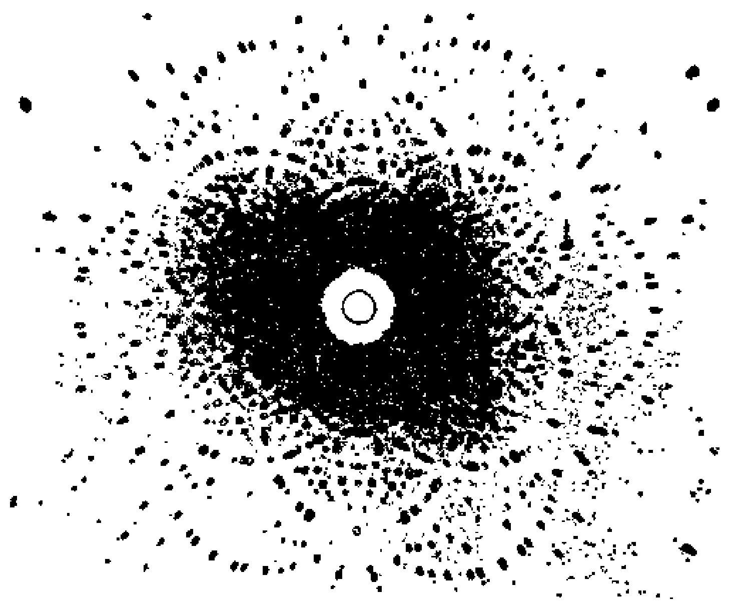


图 28.8 Laue 法摄得的绿宝石晶体 X 衍射图
[Eastman Kodak Research Laboratoris]

Laue 法采用具有宽广波长范围的 X 辐射连续光谱，称为白色辐射，它很容易在高伏特下用钨靶得到。在这情况下，不管晶体对光束取什么取向，在固有波长处总有些合适波长的辐射能发生干涉。

28.8 X 射线衍射的 Bragg 分析

当 Munich 研究工作的报道传到英国时，正在从事 X 光工作的 Willian Bragg 和他的儿子 Lawrence 随即接过了这工作。Lawrence Bragg 从 Laue 照相图案上分析了 NaCl, KCl 和 ZnS(1912,1913)的结构。在这期间(1913)老 Bragg 设计了一种用 X 光产生的电离的量来测量 X 光束强度的光谱仪。他发现靶子元素的特征 X 光线光谱，可用于结晶学方面的研究。因此，Bragg 方法采用了单色（单一波长）的 X 光束。

例 28.4 Pd Kα X 光的波长为 58.6 pm，要产生这种波长的 X 光所用 X 光管阴极和阳极之间所需的最小伏特 $\Delta\phi$ 是多少？

通过伏特降 $-\Delta\phi$ 加速一电子（电荷，$-e$）的能量为 $e\Delta\phi$ 如果忽略靶子上的微小的能量损失，X 光光子的能量为 $h\nu=hc/\lambda=e\Delta\phi$

$$\Delta\phi=\frac{hc}{\lambda e}=\frac{(6.63\times10^{-34}\,\mathrm{Js})(3.00\times10^{8}\,\mathrm{ms^{-1}})}{(58.6\times10^{-12}\,\mathrm{m})(1.60\times10^{-19}\,\mathrm{C})}=2.12\times10^{4}\,\mathrm{V}$$

Bragg 父子指出 X 光的散射可以表示为晶体中原子的相继平面的“反映”。图 28.9 考虑了晶体结构中的一组平行平面，X 光束的入射角为 θ。当 X 光束以确定的 θ 角对一组平面入射时，衍射 X 光形成一束光，其“反射”角等于入射角。在衍射 X 光中强度极大的条件是：从相继平面散射波之间的光程差 δ 必须等于波长的整数倍 $n\lambda$。如果考虑在点 P 的“反射”波，前两个平面的光程差为 $\delta=\overline{AB}-\overline{BC}$，因为 $\overline{AB}=\overline{BD}$，$\delta=\overline{CD}=\overline{AD}\sin\theta=2d\sin\theta$，对于增强或 Bragg “反射”的条件为

$$n\lambda=2\,d\sin\theta \tag{28.4}$$

按这个方程，可用 $n=1,2,3\cdots$ 标记不同的"反射"级数，从 100 面的二级反射也可以被认为是一组具有 100 面间隔一半的 200 面的反射。

Bragg 方程指出，对于任何指定的 X 射线波长有一个较低的极限间隔，该极限可以给出可观察的衍射光谱。因为 $\sin\theta$ 的最大值为 1，这个极限可由 $d_{\min}=\dfrac{n\lambda}{2\sin\theta_{\max}}=\dfrac{\lambda}{2}$ 给定。

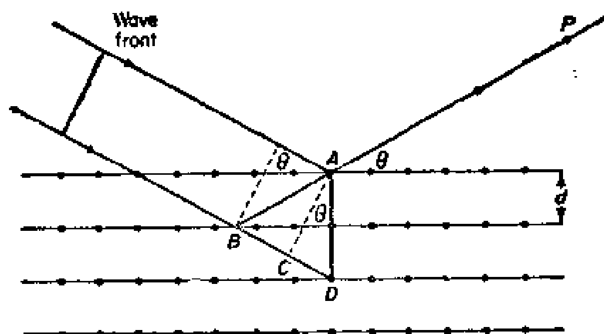


图 28.9 单色 X 衍射条件的 Bragg 推导，在 X 光衍射中许许多多面对衍射极大都有贡献

28.9 氯化钠和氯化钾的结构

在 Bragg 的工作中，NaCl 或 KCl 的单晶被安放在衍射仪上。如图 28.10 所示，X 光束入射于重要晶面(100)，(110)或(111)之一，散射光进入充满溴化钾蒸气的电离室。

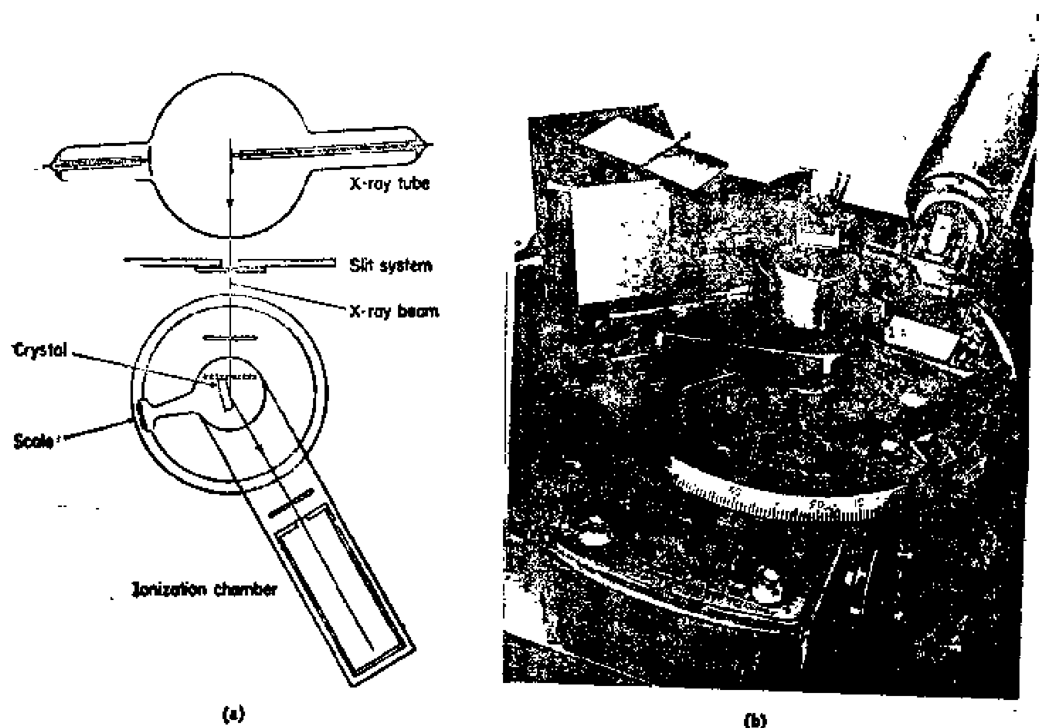


图 28.10 (a) Bragg X光光谱仪 (b) 新型的 Bragg X 光衍射仪。X 光管的头在右边，衍射光用左边的计数器测量

图 28.11 画出了"反射光强度"对"照射到晶体的二倍入射角"的实验数据图。因为晶体是旋转的，随着角度依次经过满足 Bragg 条件即方程(28.4)的位置时，各衍射极大相继"出现"。在第一个实验中，单色的 X 辐射是从钯靶得到的，但波长 λ 是未知的。按晶体的外部形状，NaCl 和 KCl 都属于立方晶系并且属于素、面心 (fcc) 或体心 (bcc) 三种立方 Bravais 点阵之一。将由 X 光数据计算的间隔与那些点阵所预期的间隔进行比较后可作出合适的确定。

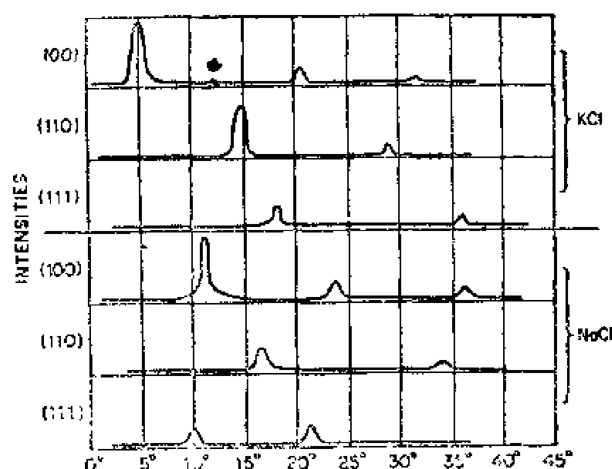


图 28.11 Bragg X 光散射数据

从方程(28.3)，立方点阵中 hkl 面之间的距离是：

$$d_{hkl}=\frac{a_0}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} \tag{28.5}$$

当与 Bragg 方程(28.4)联合时，方程(28.5)变为

$$\sin^2\theta=(\lambda^2/4a^2)(h^2+k^2+l^2) \tag{28.6}$$

$\sin\theta$ 的每一个可观察值可由指定一组衍射平面的 $h\,k\,l$ 值来标记。对于立方点阵，晶面间间隔如下

$h\ k\ l$	100	110	111	200	210	211	220	221	300 …等
$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	… 等

图 28.12(a)指出在简单立方点阵中的 100，110 和 111 面。有一种结构是在这种点阵的基础上，即每一个点阵点用原子取代。如果 X 光束以 Bragg 角投射这一结构，从一个 100 面上散射的射线与从相继的 100 面上散射的射线完全同相位。从 100 面的一级"反射"得到强散射光。在 110 和 111 面上也得到类似的结果。以简单立方点阵为基础的结构，给出了从每一组 $h\,k\,l$ 面的衍射极大。因为对任何指定的 $h\,k\,l$，所有的原子都被包含在这些平面内。以简单立方晶体的 X 光衍射为例，用强度对 $\sin^2\theta$ 作图，给出 6 个等距离的极大系列。到第 7 个不见了，因为不存在一组整数的 $h\,k\,l$ 使 $h^2+k^2+l^2=7$。紧接着是 7 个等距离极大，缺 15 等等（见表 28.2）。

表 28.2 对 $h\,k\,l$ 面，计算和观察的衍射极大值

$h\ k\ l$	100	110	111	200	210	211	220	300,221
$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9
简单立方	│	│	│	│	│	│	│	│
体心立方	⋮	│	⋮	│	⋮	│	│	⋮
面心立方	⋮	⋮	│	│	⋮	⋮	│	⋮
氯化钠	⋮	⋮	│	│	⋮	⋮	│	⋮
氯化钾	⋮	⋮	⋮	│	⋮	⋮	1	⋮

图 28.12(b) 示出了一个以体心立方点阵为基础的结构确实介于任何两个 100 面的中间，位于另一个原子层。当从 100 面系散射的 X 光为同相并且彼此加强时，相邻原子平面来的散射射线是迟延了半个波长，因此它与其他射线恰好是异相位。因而从这样二组平面所产生的散射是不同的。由于这种破坏性的干涉，最终使强度下降到零，所以没有一级 100 反射出现。

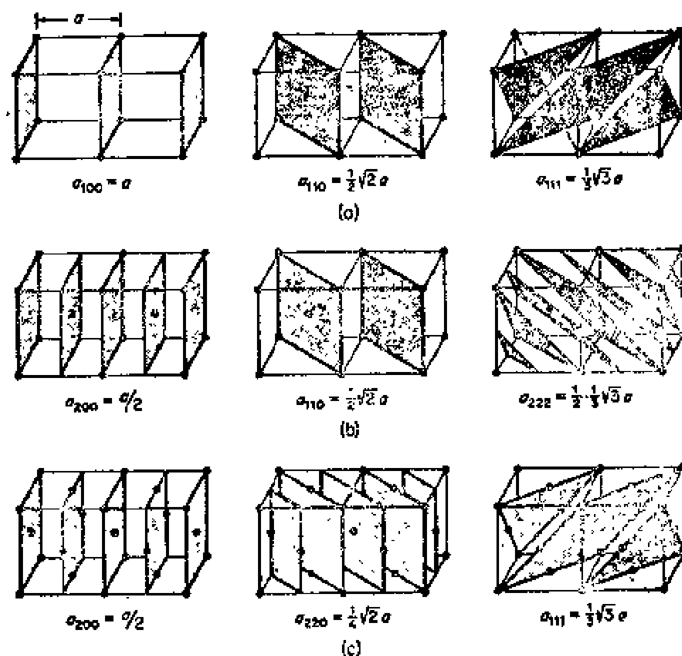


图 28.12 立方点阵中的面间隔：(a) 简单立方，(b) 体心立方，(c) 面心立方

从 100 面的二级衍射发生在方程(28.4)中，当 $n=2$ 的 Bragg 角处，该二级衍射同样可以表示为一组面的散射。该面恰好为 100 面间隔的一半，称 200 面。在体心立方结构中所有的原子都在这样的 200 面上。因此，所有的散射都是同相的，故得到强散射光束。这情况同样适用于 111 面，一级 111 是被消光的，但二级 111 即 222 面给出强的散射。110 面通过 bcc 结构中的所有原子，因此可观察到强的一级 110 衍射。如果我们观察相继的 hkl 面可发现，对于 bcc 结构，其结果列于表 28.2 中，其中不给出衍射极大的面用虚线标出。

表 28.2 给出了面心立方晶体所应该出现的衍射和对 NaCl 和 KCl 的观察结果。Bragg父子从 Willian Barlow 1897 年的文章中找到对 NaCl 和 KCl 衍射光谱的解释。Willian Barlow 曾经是 London 博物馆的晶体管理员，他指出了把大小相等或不等的球堆积在一起的不同方式，他列出的 AB 型化合物结构之一与图 28.13 指出的 NaCl 一样。NaCl 结构基于面心立方点阵。结构的基元是$\left(Na^+ 在\ 000, Cl^- 在\ \frac{1}{2}00\right)$。

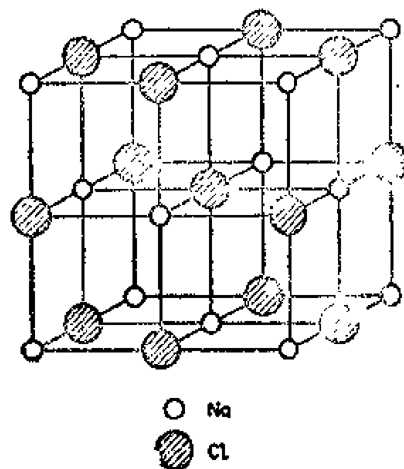


图 28.13 岩盐结构，NaCl 和 KCl 都具有这结构。它们都基于面心立方点阵，基元为一个 NaCl 单位，Na(0,0,0)，Cl$\left(\frac{1}{2},0,0\right)$

在这个结构中，100 和 110 面含有相同数目的 Na^+ 和 Cl^- 离子，而在 111 面上或者全

是 Na^+ 或者全是 Cl^- 离子。当 X 光从含 Cl^- 离子的平面上散射时，其散射线恰好是同相的而且满足 Bragg 条件，而从处于中间位置的 Na^+ 离子面上散射的线恰好为反相的。Cl^-离子散射 X 光比 Na^+ 强得多，观察的强度正比于两散射强度之差。因此，NaCl 的 111 面的一级衍射的低强度是用假想结构来解释的。

众所周知，KCl 结构和 NaCl 结构一样，因而 NaCl 和 KCl 形成了一系列的固体溶液。这样，Na^+ 可以任何比例取代 K^+。K^+ 和 Cl^- 含有相同的电子数，因而它们对 X 光的散射强度也几乎是相等的。这样，从 111 面来的第一、第三和所有奇阶光谱完全地被消除。

例 28.5 用图 28.10 中所得到的 NaCl 数据计算 X 光波长。晶体 NaCl 的密度在 25°C 时为 $\rho = 2163\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$

摩尔体积为

$$\frac{M}{\rho} = \frac{58.45\times10^{-3}\mathrm{kg\ mol^{-1}}}{2163\ \mathrm{kgm^{-3}}} = 27.02\times10^{-6}\mathrm{m^3mol^{-1}}$$

每一个 NaCl 单位所占的体积为

$$\frac{27.02\times10^{-6}\mathrm{m^3mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}} = 44.87\times10^{-30}\mathrm{m^3}$$

NaCl 单位晶胞中，在立方体的顶角上有 8 个 Na^+ 离子，每一个 Na^+ 由 8 个立方体共用，在立方体的面上有 6 个 Na^+ 离子，每一个由 2 个立方体共用。因而每一个单位晶胞有 $\frac{8}{8}+\frac{6}{2}=4$ 个 Na^+ 离子。也有相同数量的 Cl^- 离子，所以，每单位晶胞中有 4 个 NaCl 单位($Z=4$)。单位晶胞的体积为 $4\times44.87\times10^{-30}\mathrm{m^3}=179.48\times10^{-30}\mathrm{m^3}$。200 面的面间距为 $d_{200}=\frac{1}{2}a=\frac{1}{2}(179.48\times10^{-30}\mathrm{m^3})^{1/3}=2.82\times10^{-10}\mathrm{m}=282\ \mathrm{pm}$。把这个值和观察到的衍射角代入 Bragg 方程时，Pd-Kα X 光的波长为 $\lambda=2(282)\sin5°58'=58.5\mathrm{pm}$。

例 28.6 萤石具有面心立方结构，在单位晶胞中含有 4 个 CaF_2 基团。在 25°C 时，$\lambda=154.2\ \mathrm{pm}$ 的X 光在(111)的反射发生在 $\theta=14.18°$，计算单位晶胞的长度和在 25°C时萤石的密度。

因为 $\lambda = 2\,d\sin\theta$ 和 $d_{111}=\frac{a_0}{\sqrt{3}}$

则 $a_0=\frac{\sqrt{3}\lambda}{2\sin\theta}=\frac{\sqrt{3}(0.1542\times10^{-9}\mathrm{m})}{2(0.2450)}=0.5451\times10^{-9}\mathrm{m}$

$\rho=\frac{4M}{La_0^3}=4(78.08)(10^{-3}\mathrm{kgmol^{-1}}(6.02\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}})$

$(0.5451)(10^{-9}\mathrm{m})^3=3202\mathrm{kg/m^3}[3.202\mathrm{g/cm^3}]$

28.10 粉末法

得到 X 光衍射数据的最简单的技术是由 Debye 和 Scherrer 首先采用的粉末法。此法用有任意取向的一堆细小晶体作样品来取代对 X 光束有确定方向的单晶。图 28.14 给出了实验的装置。粉末放在一个薄壁毛细管中或粘结在玻璃丝上；多晶的金属以细丝的形式用于研究。样品在射线束中旋转，以使小晶体在各方向上取向均匀。

在许多任意取向的小晶体之中，总有某些晶体，当X光从每一平面组“反射”时处于Bragg角。反射光束的方向仅受到反射角等于入射角这一要求的限制。这样，如果入射角为θ，反射光束与入射光束间的夹角为2θ，如图28.14(a)所示。2θ角本身可以定向在绕中心光束的各种方向上，该方向相应于单独晶体的各种方向。所以，对每一组平面，反射束画出锥形散射辐射。这个锥形与围绕样品的圆柱形的照相底片相交，给出所看到的线。用平板照相底片进行实验，记录的图形为一系列密集的圆圈。图28.14(c)给出从几种类型的立方晶体结构所得到的Debye-Scherrer（粉末）图。

得到粉末图以后，下一步是谱线的指标化，即标记相应于一组面中的每一个面。测量从中心点到每一条线的距离X，通常用中心两侧的一对反射线之间距离的一半。如果底片的半径为r，周长$2\pi r$相应于散射角为360°，则$2\theta/360°=x/2\pi r$。从θ和方程(28.4)计算出面间距。

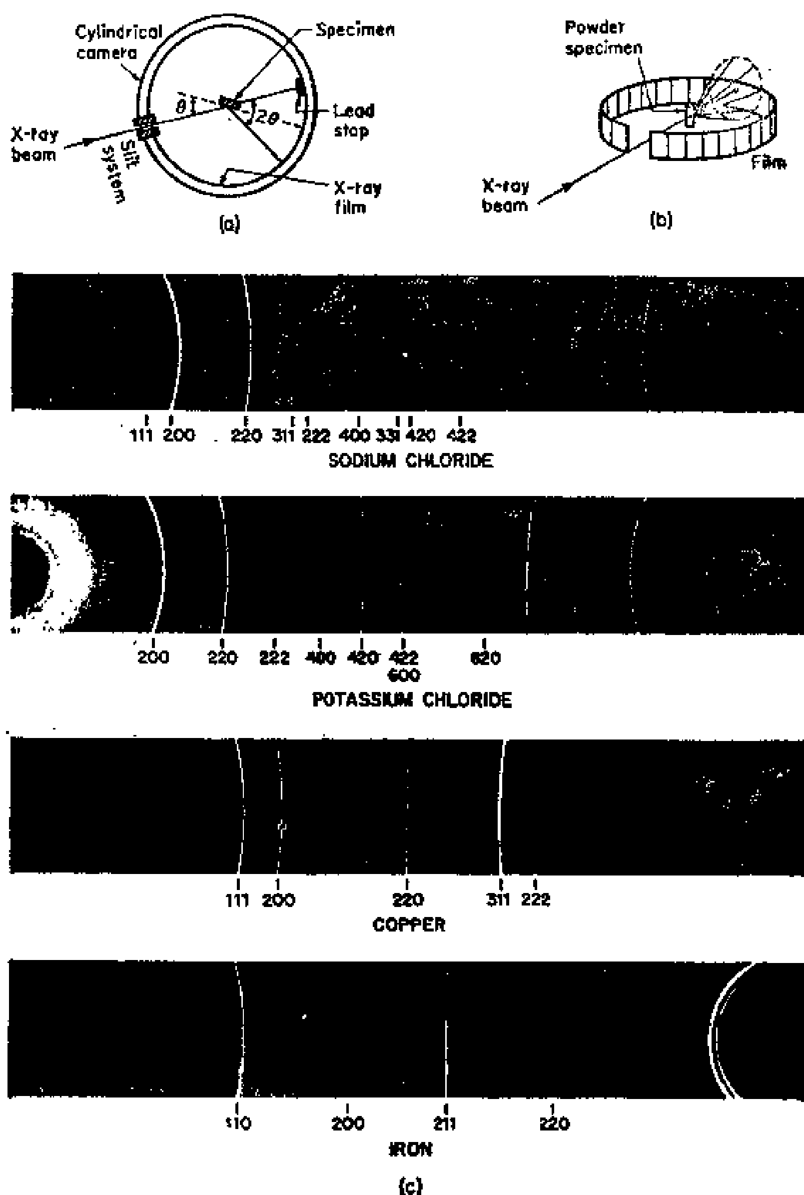


图28.14　粉末法X射线衍射[Arthur Lessor, IBM Research Laboratory, Poughkeepsie, N.Y]

例 28.7　从图 28.14 中，NaCl 的 Debye Scherrer 图中的 420 线计算求该图所用 X 射线的波长．NaCl 结构的单位晶胞长度为 564 pm．

420 面的面间距为

$$d_{420}=\frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}=\frac{564}{\sqrt{20}}\text{pm}=126\ \text{pm}$$

用厘米尺测量该图，找到从中心到 420 线的距离为 6.10 cm，两中心之间的距离为 11.7cm，相应于 $2\theta=180°$，所以，420 线在 $2\theta=(6.10/11.7)180°=93.8°$ 或 $\theta=46.9°$，$\sin\theta=0.730$ 处，则 $\lambda=2d\sin\theta=2(126)(0.730)=184\text{pm}$．

28.11　旋转晶体法

从对于简单无机结构的早期工作开始，X 射线结晶学以它对复杂矿物结构和对小的和大的有机分子，包括蛋白质和核酸分子的应用而得到快速发展．至今，只有 X 射线结晶学唯一能详细给出许多大的有机分子的空间结构．晶体被用来作为结构测定，仅仅是找到分子结构这一目的的一种方法．如果化学家能合成出一种纯的有机化合物晶体，X 射线结晶学家通常可以在几天内测定出它的结构．

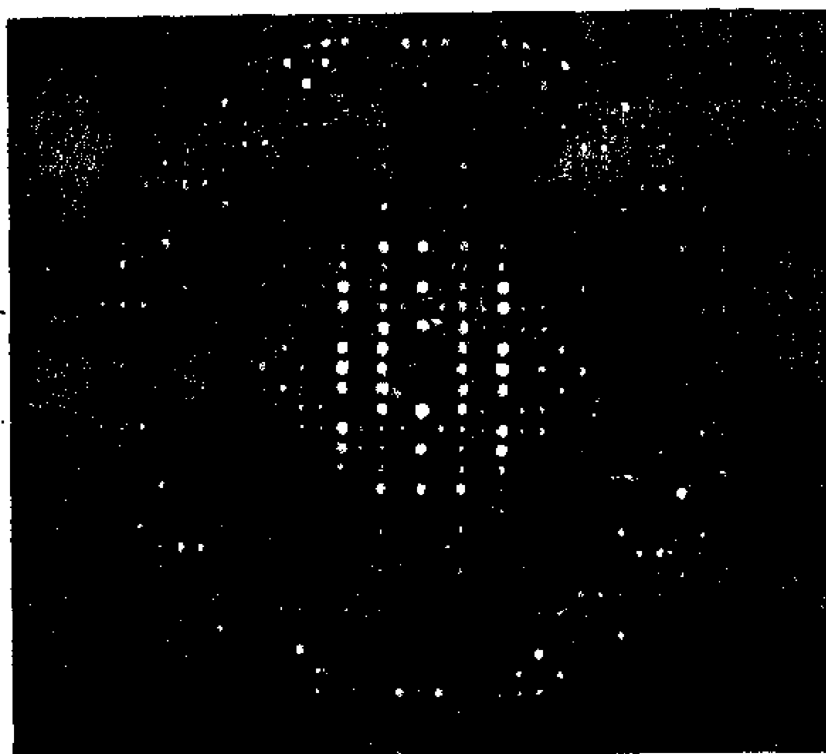


图 28.15　碘化溶菌酶单斜晶体的 X 光衍射图[L.K.Steinrauf,Indiana University]
根据这张图中衍射极大的位置和强度，D.C. Philips 和他的同事在 London 测定了晶体结构．随后又定出了溶菌酶的分子结构，溶菌酶是用 X 光结晶学测量了结构的第二种蛋白质和第一种酶．该分子包含 1950 个原子[见 *Sci.Am.*,NOV.1966]．

这种形式或那种形式的旋转单晶法已成为精确结构研究的最广泛采用的技术，把约为1 mm长和0.5 mm宽像针那样大的晶体安装在垂直于光束的固定轴上，让它暴露在X辐射中。照相底片安装在圆柱形照相机中。在曝光过程中，晶体缓慢旋转，各平面簇相继通过符合Bragg条件的方向。在Weissenberg和其他移动照相机的方法中，底片以与晶体转动同步的周期向后和向前移动。这样，在底片上的斑点位置立即指出形成斑点的晶体的取向。图28.15显示了取自酶晶体，溶菌酶的一个例子。斑点被标记并测量了它们的强度，这样得到的数据是晶体结构测定的原始资料。

28.12 结构因子

从各种X光衍射最大强度使晶体结构的再现类似于显微镜的成像。按照Abbe的显微镜理论，物镜聚集了被样品衍射的各级的光线，并将它们再合成一种像。这种合成是可能的，因为在光的情况下，以下两种条件是满足的：各种级数的衍射光波之间的相关系在任何时候都能保持，光学玻璃有利于聚焦和用可见光波长的辐射成像。电子束可用静电和磁透镜聚焦，但目前还没有用于X光成像的透镜。并且在这样的方式中得到的衍射数据（一个接一个）意味着失去了所有的相的信息。在晶体结构的测定中，本质的问题是重新获得这些失去的信息，并且从衍射波的振幅和位相重新合成结构。

我们将回到这个问题，但首先让我们考查晶体结构如何影响X光图中各斑点的强度。Bragg关系通过面间距使散射角固定，面间距可以用晶体点阵中点的排列来测定。在真实结构中，每一个点阵点被原子团取代，这些原子团的排列和组成是主要因素。一旦Bragg条件被满足，这些因素就控制了散射X光的强度。

举例来说，在图28.16(a)中，考虑一种正交体心点阵的每个点用两个原子（即一个双原子分子）取代的结构。如果一组平面画成黑原子，另一组平行的略有位移的平面用白原子画出。当满足Bragg条件时，如图28.16(b)所示，从所有黑原子上的反射是同相的，而从所有白原子上的反射也是同相的。但从黑原子散射的辐射与从白原子散射的辐射略有些不同相，结果振幅的强度由于干涉而减弱。

问题是要得到相位差的一般表示。图28.16(c)指出了结构截面的放大图，黑原子在边长为a、b的单位晶胞的角上，白原子在移动了一小距离的位置上。黑原子的坐标可以取为(0,0)而白原子的坐标取为(x,y)。图中指出一组满足Bragg条件的hk平面，即是32平面。在a方向上间隔为a/h，在b方向上间隔为b/k，这些位置上的散射线相位差为360°或2π弧度，即从这些位置的散射确实是同相的。这些面和那些通过白原子的面之间的相位差正比于白原子的位移。在a方向上位移x的相位差ϕ_x为$x/(a/h)=\phi_x/2\pi$或$\phi_x=2\pi h(x/a)$。在a和b两方向上位移的总相位差为

$$\phi_x+\phi_y=2\pi(hx/a+ky/b)$$

推广到三维，单位晶胞中，在$(x\,y\,z)$处原子对面$(h\,k\,l)$的总相位变化的贡献为

$$\phi=2\pi\left(\frac{hx}{a}+\frac{ky}{b}+\frac{lz}{c}\right) \tag{28.7}$$

不同振幅和相的波的叠加可以用向量相加来完成。如果f_1和f_2是原子(1)和原子(2)散射波的振幅，ϕ_1和ϕ_2为相位，则合振幅为$F=f_1e^{i\phi_1}+f_2e^{i\phi_2}$，对单位晶胞中所有的原子则

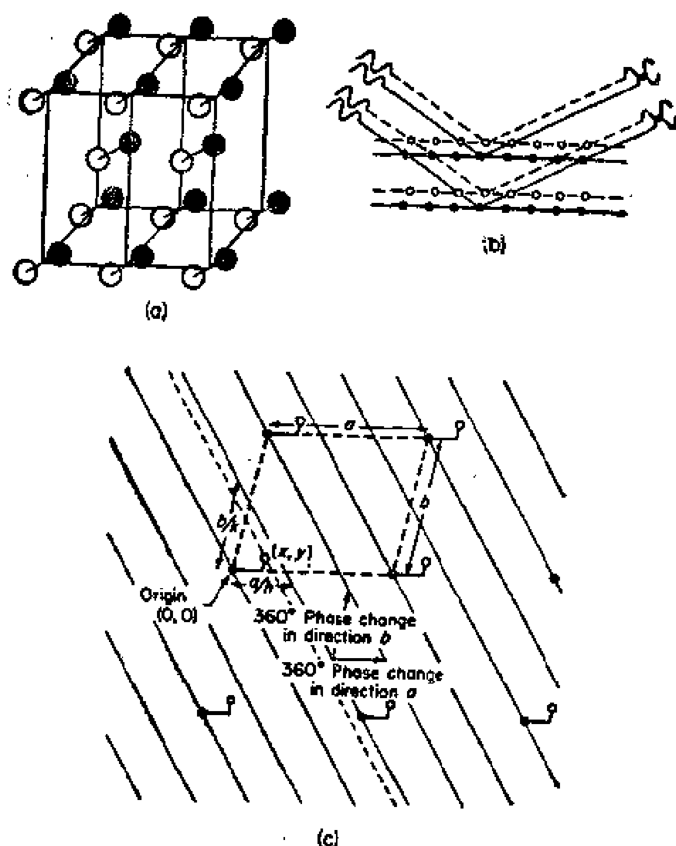


图 28.16 由分子 AB 组成的结构中的一组平面的 X 光散射。结构因子的推导

$$F=\sum_j f_j e^{i\phi_j} \tag{28.8}$$

当把方程(28.7)的相 ϕ_j 引入后，可得到被单位晶胞中所有原子从 $h\,k\,l$ 面上散射波的合振幅表式。

$$F(h\,k\,l)=\sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j/a+ky_j/b+lz_j/c)} \tag{28.9}$$

$F(h\,k\,l)$ 称为晶体的结构因子。它的值由指数项和原子的散射因子 f_j 所决定，前者取决于原子位置，后者取决于原子中电子的数目和分布及散射角 θ。所有空间群的结构因子表达式已列成表。

散射辐射强度正比于振幅平方 $|F(hkl)|^2$ 的绝对值。这样，只要一组 $h\,k\,l$ 面一满足 Bragg 条件，就可以用结构因子计算从这些平面散射的X光的强度。强度和结构因子之间的关系包括许多物理项，其中对一些有明确表达式的物理项是有效的。

例 28.8 计算面心立方结构例如金结构中 100 面的 $F(hkl)$。在这结构中，单位晶胞中有四个原子 $(z=4)$，可以指定其坐标 $(x/a,y/b,z/c)$ 为 (000)，$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，$\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$。

从方程(28.9) $F(100)=f_{Au}(e^{2\pi i\cdot 0}+e^{2\pi i1/2}+e^{2\pi i1/2}+e^{2\pi i\cdot 0})=f_{Au}(2+2e^{\pi i})=0$

因为 $e^{\pi i}=\cos\pi+i\sin\pi=-1$。其结构因子变为零，从 100 面的散射强度也为零。这种计算几乎是无意义的。在考查面心立方结构时可看到存在一组介于 100 面之间的等价平面，所以，散射X光的合振幅必然由于干涉变为零。然而，在所有情况下，结构因子决定了晶体结构中从任一组 $h\,k\,l$ 面的散射强度。

28.13 晶体结构的 Fourier 合成

X 光被晶体中原子的电子散射，把晶体结构表示为定位在点(x,y,z)的原子排列是颇人为的。电子密度$\rho(x,y,z)$的连续分布可能是更真实的模型。方程(28.9)中结构因子表式表示了在各个原子上的加和，然后，将这表式变为电子密度在连续分布上的积分。

$$F(hkl)=\int_0^a\int_0^b\int_0^c \rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx/a+ky/b+lz/c)}dx\,dy\,dz \tag{28.10}$$

方程 (28.10) 适用于具有正交轴系的单位晶胞。对于其他包括从变量x,y,z到一种新的轴系的变化会需要进行一些改进。

晶体结构可用单位晶胞在三个空间方向上无限次重复而产生。因此，晶体结构是一种三维周期性的函数。所以电子密度$\rho(x,y,z)$是点阵的周期性的函数，可以被写成三维的 Fourier 级数：（复习 $(e^{i\theta}=\cos\theta+i\sin\theta)$

$$\rho(x,y,z)=\sum\sum\sum A(p\,q\,r)e^{+2\pi i(px/a+qy/b+rz/c)} \tag{28.11}$$

为了计算 Fourier 系数$A(pqr)$，将方程(28.11)代入方程(28.10)得到，

$$F(hkl)=\int_0^a\int_0^b\int_0^c A(p\,q\,r)\exp\left[2\pi i\left(\frac{hx}{a}+\frac{ky}{b}+\frac{lz}{c}\right)\right]$$

$$\times\exp\left[2\pi i\left(\frac{px}{a}+\frac{qy}{b}+\frac{rz}{c}\right)\right]dx\,dy\,dz \tag{28.12}$$

复数指数函数在完全周期下积分总是为零，所以在方程(28.12)中保存下来的只有一项，即当$p=-h,q=-k$和$r=-l$时的一项，得到

$$F(hkl)=\int_0^a\int_0^b\int_0^c A(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})dx\,dy\,dz=VA(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$$

其中V为单位晶胞的体积，把 Fourier 系数值代入方程(28.11)后得，

$$\rho(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum\sum\sum F(h\,k\,l)\exp\left[-2\pi i\left(\frac{hx}{a}+\frac{ky}{b}+\frac{lz}{c}\right)\right] \tag{28.13}$$

加和在所有的h,k,l值下进行，所以对应于每一组$h\,k\,l$面，即对应于X衍射图上的每一点都有一项。

这个引人注意的方程，归纳了结构测定中的所有问题，因为晶体结构可用方程(28.13)中的函数$\rho(xyz)$表示。各个原子的位置是电子密度函数ρ的峰所在位置，该峰的高度正比于原子数（电子数）。如果已知$F(h\,k\,l)$就立即可以画出晶体结构。然而，我们所知道的是衍射极大处的强度，它们正比于$|F(h\,k\,l)|^2$，F的绝对值平方。如前所述，我们只知道在所摄X光图像中的振幅而没有它们位相的信息。

在一种解的方法中，假设一个尝试结构，并计算其强度。如果这假设的结构大致正确，则观察到的多数强反射应该具有大的计算强度。然后，用配有计算相位的反射的观察的F's 来计算 Fourier 级数。如果这途径是对的，Fourier 加和的图解应给出新的原子位置，从这些新的位置可以正确测定更多的相位。在 Fourier 合成中包括了更多的项，结构分辨率得到了改进，这正和用能捕获更多衍射光级数的物镜来改进显微镜的分辨率一样。

如果一个比其他任何原子重的原子（也就有较多的电子）占据结构中一已知位置，有时相位就能很快地测定。重原子通常对给出的结构因子有大的贡献，使$F(h\,k\,l)$的相可以

被测定。用这方式测定结构的例子是钴化合物维生素B_{12}。图 28.17 指出了这分子电子密度的 Fourier 合成部分。

必须包括在 Fourier 加和中，以达到所要求的分辨率的项的数目随单位晶胞中所需测定的原子位置数目而很快地增加。对分子量为 2×10^4 的蛋白质约需要 10^4 Fourier 项，以达到 200 pm 的分辨率。

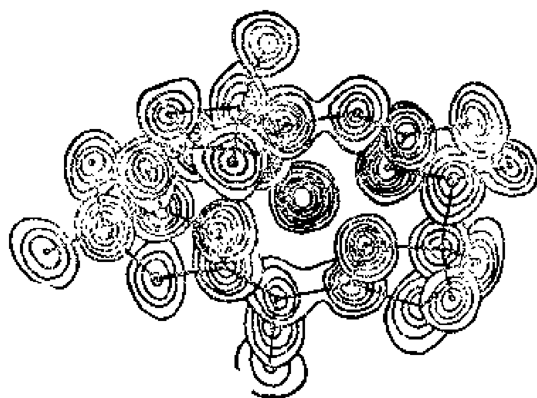


图 28.17 X 射线分析给出的维生素 B_{12}(钴胺素)分子的中心部分电子密度图。4 个吡咯残基中的 2 个彼此直接相连，其余的是通过—CH_2—桥相连。高密度的中心峰是由于与 4 个氮配位的 Co(Ⅰ)产生。[W.L. Bragg, *The Development of X-ray Analysis*(London: G. Bell, Sons Ltd. 和 Bell,Hyman,1974)]

28.14 中子衍射

和 X 光一样，电子束也会在原子的规则排列上散射并给出衍射图案。因为电子束的负电荷及相应低的穿透能力等特点使它主要应用于表面和薄层。然而，中子具有高的穿透能力，对结晶学有许多特别有利之处。

Broglie 方程 $\lambda=h/mv$ 把波长、质量和速度联系起来。这样，一个速度为 $3.9\times10^2 m\cdot s^{-1}$的中子（动能 0.08 eV 与 300 K 的 $kT=0.026$ eV 比较）具有的波长为 100pm。

X 光的衍射是由 X 光穿过的材料中原子的轨道电子引起的，实际上原子核对 X 光散射是完全没有贡献的。另一方面，中子衍射主要由另外两个效应引起的：(1)由于中子与原子核的相互作用引起核散射；(2)由于中子磁矩与原子或离子的永久磁矩的相互作用引起磁散射。

重原子的 X 衍射比轻原子的 X 衍射强得多。这个效应在测定实验结构因子$F(h\,k\,l)$的相中是有价值的。另一方面，用 X 数据精确确定氢原子的位置是有困难的，甚至是不可能的。然而，由 H 和 D 核产生的中子散射特别强，因而中子衍射用于确定结构中这些核是相当合适的。

图 28.18 给出了蔗糖结构，这是中子衍射方法的一个范例。所有的氢原子都已被精确定位，原子被描绘成椭圆球，它的轴的长度和方向表示相应各核的平均热振动。核的振动

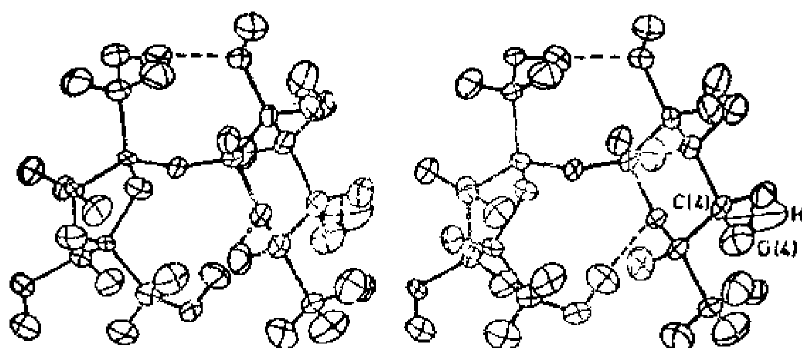


图 28.18　中子衍射测定的蔗糖的立体结构
[G.M.Brown 和 H.A.Levy, *Acta Cryst.* B29, 793(1973)]

影响散射的强度，因而影响衍射极大的形状，可以用这些数据测定热振动的振幅。当H原子引入到氢键中，它们的运动受到限制。此外，一个特例是，H原子在O—4处的特别大的振动并不是由于成键的氢引起的。

习　　题

1. 画出素两维平面点阵并指出 Miller 指数为(10),(20),(11)和(31)的线组。
2. 通过如(1)中的同样的点画出另一个素点阵并指出新点阵中的(10),(20),(11)和(31)线。
3. 两种可能的四方 Bravais 点阵为素 P 和体心 I。指出侧心点阵 C 为同一种类型的点阵。
4. 25°C 正交硫的单位晶胞参数 $a_0=1.0465, b_0=1.2866, c_0=2.4486$ nm，密度 $\rho=2067\ \mathrm{kgm^{-3}}$，计算在单位晶胞中 S 原子的数目。
5. Ni 晶体是 $a_0=352$ pm 的 fcc 结构，NiO 为 NaCl 结构 $a_0=418$ pm。计算在两种结构中，Ni 核之间的最近距离。如何解释这一结果？
6. 25°C 正交硫的单位晶胞（问题 4），计算其以下平面的面间距：(111),(101),(011)和(110)。
7. 25°C 时，N-甘氨酰甘氨酸形成单斜晶体，$a=1793$pm, $b=452$ pm, $c=1709$ pm, $\beta=125°10'$。每一个单位晶胞中有 8 个分子，晶体的密度是多少？
8. 只知道金属 Po 是简单立方结构。画出 Po 的预期的 X 光衍射粉末草图，并与 fcc 结构的粉末图比较。
9. 25°C P_0 的密度为 $9.15\ \mathrm{gcm^{-3}}$。计算用 $\lambda=153.9$ pm(Cu-Kα)的 X 光在面(234)上的衍射的 Bragg 角。
10. 在 bcc 结构中，什么是最紧密堆积的面？250°C Fe 的结构为在(000)处有基元 1 Fe 的 bcc 点阵。$a_0=286.4$ pm。计算 Fe 原子之间的最近距离。
11. 在 20 K，氩以 fcc 结构结晶。$a_0=543$ pm。氩原子的有效直径为多少？
12. 25°C 时，MgO 具有 NaCl 结构。密度 $\rho=3.650\ \mathrm{gcm^{-3}}$。计算从 100,110,111,200,300 和 221 面发生 X 光散射的 $\sin\theta/\lambda$ 值。
13. 金刚石结构是具有基元为 $\left(000, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ 的 fcc 点阵。推导金刚石结构的结构因子 $F(hkl)$ 的表式。在金刚石 Debye-Sherrer 图中观察到的前 6 个极大是什么？它们的近似相对强度是什么？
14. 用 $\lambda=143.0$ pm 的 X 光研究了 $a_0=360.7$ pm 的简单立方晶体。问对 X 光"反射"的可能的最小和最大 Bragg 角是什么？
15. 在 1183 K，铁经受从 bcc 到 fcc 结构的转变，两种结构的原子半径是相同的。计算两种结构中铁的密度的比。

16. 用 $\lambda=153.7$ pm 的 X 光，由 Al 的 111 面上产生的衍射极大位于 Bragg 角为 19.2° 处。Al 是 fcc $\rho=2.699\ \mathrm{gcm^{-3}}$, $M=26.98\mathrm{gmol^{-1}}$。用这些数据计算 Avogadro 常数 L 的数值。

17. 萤石(CaF_2)的结构为 fcc 点阵具有基元 $\left(Ca^{2+}\text{在 000 处，}2\,F^{-}\text{在}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\text{和}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\text{处}\right)$。画出这结构的示意图。用原子散射因子 f_{Ca} 和 f_F 写出 100,110,111,200,220 和 222 面的结构因子。

18. 在立方晶体 $Ba(NO_3)_2$ 的 Debye-Scherrer 图中观察到以下线：$\theta°=9.48$，10.95，12.25，13.48，15.65,18.36,19.25,22.45,24.50,25.18,27.88 和 29.65，所用 X 光的 $\lambda=154$ pm。将线指标化并推算出晶体的点阵类型。各线的强度分别为 *vs*，*m*，*w*，*w*，*m*，*m*，*s*，*m*，*m*，*w*，*w*，*m*。

19. 在 *Structure Reports* 中查找 $Ba(NO_3)_2$ 晶体结构并计算在问题 18 中指标化了的"反射"的结构因子。如何满意地解释所观察到的强度?

第29章 固 态

我们生活在一个固态设备如：激光、荧光、照相、铁氧体、半导体的世界中。工程材料如合金和陶瓷的强度，取决于这些固态的纯度和规则度。化学过程新型催化剂和好的能量转换电极等设计都要求有固态理论知识，并有将其用于复杂工业问题的能力。本章介绍固态基本概念，对那些决定从事于这一领域工作的化学家来说则应该更深入地学习固态化学和固态物理。

分子中化学键本质的两个理论分支在第22章中已描述过了，即价键方法和分子轨道方法。为了研究固态中键的本质，有分别与分子的这两基本模型相关的一些方法，可资采用。在一种场合，晶体结构被描绘成空间原子规则的排列，每一个原子具有可与邻近原子成键的电子。这些键可以是离子型、共价型或中间型。通过向三维延伸，这些键把晶体联结在一起。另一种可能的处理是把核放在一个固定的位置，然后，将电子倒入核块的周期性排列中。这两种方法都是有用的并得到有特色的结果，展示了固态性质的互补方面。从价键理论产生出来的第一种方法是固态的*键模型*。从分子轨道方法推广得到的第二种方法，称为固态的*带模型*其理由见后。键模型有时称为*紧束缚近似*，而带模型称为*集团电子近似*。

29.1 固体的键模型

固体中出现的键的粗略分类如下。

1. *Van der Waals 键* 是由原子之间的，对 Van der Waals 方程中 a 项有贡献的力所引起的。以这种方式结合在一起的晶体有时称为分子晶体。氮、四氯化碳和苯就是例子。分子依它们的大小和形状所允许的尽量紧密地堆积在一起。在 Van der Waals 结构中分子之间的结合是由于几个因素的联合，如偶极-偶极和偶极-极化相互作用以及被 F. London 首先阐明的量子力学色散力，这些常是 Van der Waals 结构的主要组成部分。这些力的理论将在第30章中讨论。

2. *离子键* 在 NaCl 晶体中，带相反电荷的离子之间的库仑相互作用导出一种有规则的三维结构；每一个带正电荷的 Na^+ 离子周围被6个带负电荷的 Cl^- 包围，而每一个 Cl^- 被6个 Na^+ 所包围，在晶体中不存在不同的 NaCl 分子。

X 衍射数据可以用来计算晶体中的电子密度。图29.1示出 NaCl 等 LiF 等密度图的结果。在 NaCl 情况下，对每一个离子，等电子密度线几乎为球形对称的。然而，在 LiF 的情况下，较小的 Li^+ 离子极化了 F^- 离子，图中画出了两种离子中间区域的电子密度。

3. *共价键* 这些键是原子共用电子的结果，推广至三维时，导致晶体结构的多样性，这与键生成所需有效电子数有关。

图29.2是金刚石结构的例子，其结构为面心立方点阵。基元由二个原子组成，一个

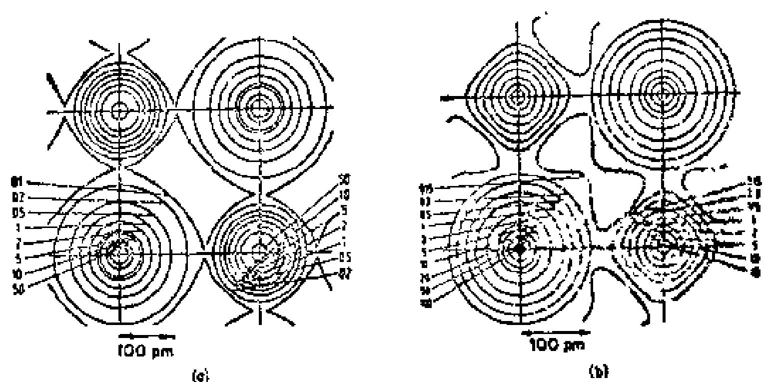


图 29.1 电子密度图(a)LiF；(b)NaCl [H. Witte 和 E. Wölfel, *Z. Phys. Chem. N. F.* 3, 296(1955)]

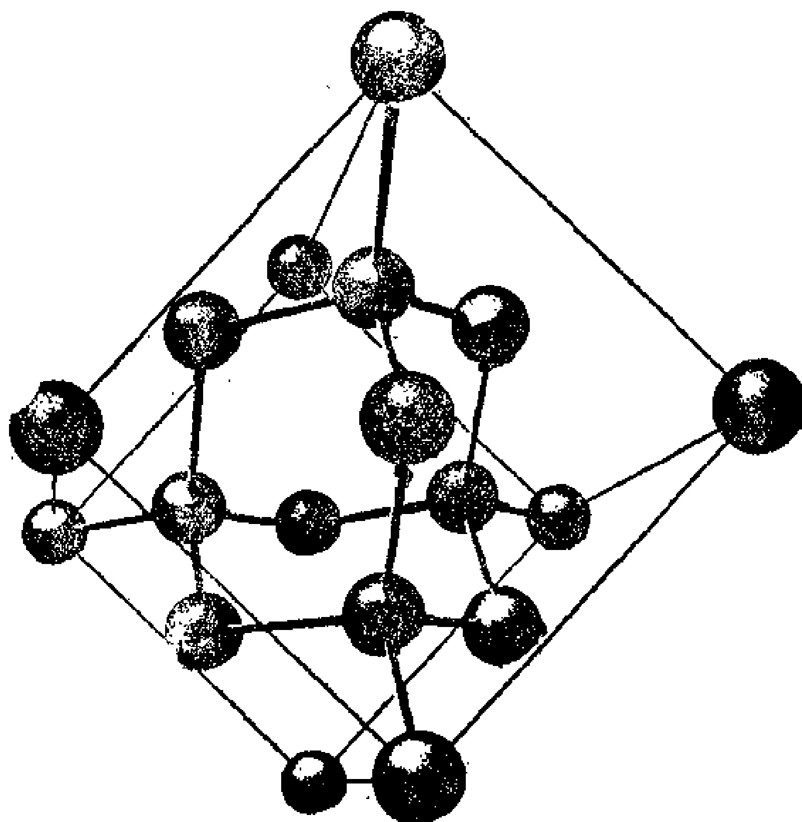


图 29.2 金刚石结构的立方单位晶胞．如果围绕中心原子以四面体形排列的四个原子是不同的种类，其结构为闪锌矿(ZnS)结构．[G. H. Wannier, *Solid State Theory*, (Cambridge, Cambridge University Press, 1959)；作图：F. M. Thayer]

在(0,0,0)，另一个在$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$．每一个原子被相邻的四个等距离原子以四面体形式所包围．这个排列构成了一个由四面体定向的键所联接的碳原子的聚合体．在金刚石中碳键的构型类似于脂肪族化合物如乙烷的构型．锗，硅和灰锡也都是属于金刚石结构的晶体．ZnS(闪锌矿结构)，AgI, AlP 和 SiC，等化合物，具有类似的结构．在这些结构中，每一个原子被位于规则四面体角上的四个不一样的原子所包围，其联结基本上为共价的，当这种结构出现时，价壳层电子数总是为原子数的四倍，并不需要每一个原子提供相同数量的价电子．

只有二价原子不能形成各向同性的三维结构。结果，我们发现有趣的结构，如二价硒和碲的结构，由贯穿整个晶体的原子的环状链组成，各个链用很弱的力结合在一起。元素如砷和锑，在它们的化合物中显示出三价，倾向于结晶成含有原子层或原子片的结构。

例 29.1 X 光数据指出金刚石单位晶胞的长度为 $a_0 = 356.7$ pm。计算 C—C 键的长度和金刚石中 C—C—C 角。

键长用 Cartesian 坐标中二点之间距离的一般方程式计算：

$$d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

一对最邻近原子位于 (000) 和 $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ 处。则

$$d = \sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2}\ a_0 = \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right) a_0 = 154.5\text{pm}$$

从图(29.1)得， $\sin\frac{\theta}{2} = \dfrac{\left(\frac{1}{4}\right)\sqrt{2}\,a_0}{\left(\frac{1}{4}\right)\sqrt{3}\,a_0} = \dfrac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.8165$

$\theta/2 = 54.74°$， $\theta = 109.47°$。

4. 中间型键 当一个离子的电子分布被周围的带相反电荷的离子破坏时，该离子就被极化了，离子越大被极化就越容易。离子越小，它的电场就越强，它的极化能力就越大。

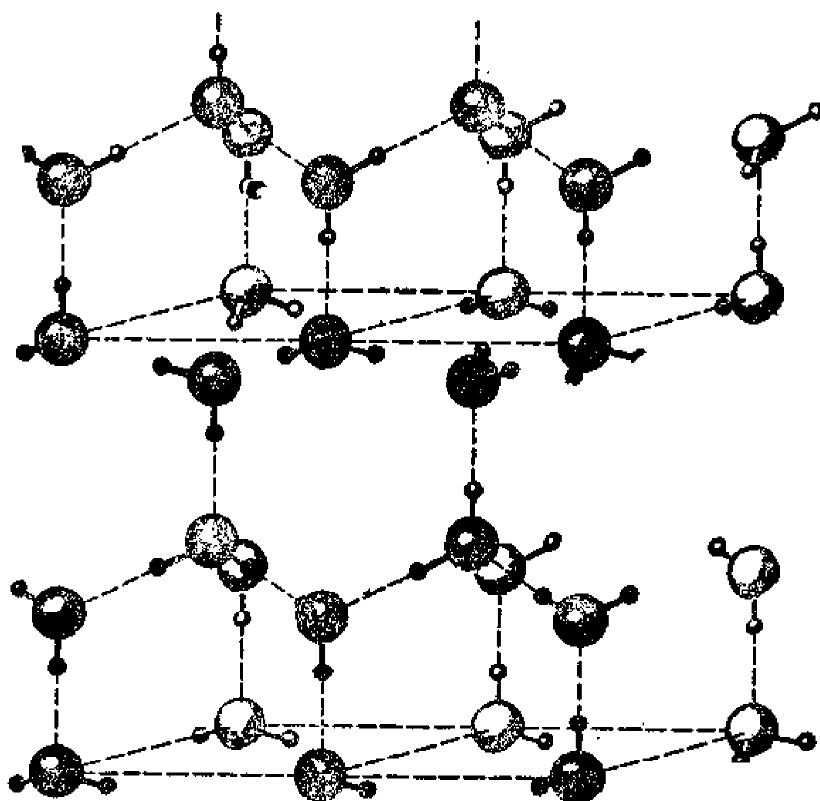


图 29.3 冰晶体中的水分子。氢键的排列是任意的；沿每一个 O—O 轴有一个质子靠近两个 O 原子中的一个或另一个。[Linus Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*，第三版，1960 Cornell University。获书籍出版者和 Cornell University 出版社允许引用。]

所以，通常，较小的阳离子极化较大的阴离子。即使不考虑大小的影响，阳离子也没有阴离子容易极化，因为阳离子的净正电荷倾向于将它们的电子控制在原来的位置。离子的结构也是重要的：罕见的气体阳离子如 K^+，比过渡金属阳离子，如 Ag^+ 的极化能力弱，因为它们的正核更有效的被屏蔽。

极化的影响也可以从卤化银的结构来分析。AgF，AgCl 和 AgBr 具有离子岩盐结构，但随着阴离子变得较大，被小 Ag^+ 离子极化变得更强。最后，在 AgI 中的键几乎没有离子特征，其晶体具有闪锌矿结构。

5．氢键　氢键在许多晶体结构中是重要的。例如，无机酸和有机酸，水合盐，冰。图 29.3 指出普通冰 I 的结构。每一个氧被四个与其相距为 276 pm 的最邻近的原子以四面体形包围。氧之间的氢键导致了很松疏的结构。

6．金属键　金属键与通常的共价电子对键有关，在金属中每一个原子由于与它最邻近原子共用电子而形成共价键，但形成键的有效轨道数超过填满它们的有效电子对数。在外场的影响下，允许电子在空轨道中流动成为金属导体。

29.2　球的密堆积

同样大小的球能以各种不同的方式堆积产生最小空隙空间分数 0.259。许多晶体结构都以两种简单的紧密堆积为基础。

同样大小的球只有一种方式形成紧密堆积，如图 29.4(a) 所示。注意六方对称性的排列。每一个球的周围有六个最邻近的球，它们的中心，排列在规则六角形顶点。

注意，在密堆积层中的三角形空隙。这些三角形的空隙可以分成两种，一种在向上三角形顶点，一种在向下三角形的顶点。我们把这些位置分别记为 B 和 C，第一层球中心的位置记为 A。设想我们在第一层上放上第二个密堆积层，如果我们把球放在 B 位置上，仍要保持密堆积，就不能同时把球放在 C 位置上．所以，第二层球的堆积方式或者是全部在 B 位置或者是全部在 C 位置．假设我们选择 AB 为前二层的位置[图 [29.4(b)]，这并不真正是与 AC 不同的结构，因为将这双层转动 180° 就可以把 AB 变到 AC。

当考虑第三层时，存在一种有效的选择。既可以放第三层密堆积于 C 位置，也可以把第三层放回到正对第一层上面，即 A 位置。这两种可能的结构可标记为 ABC 和 ABA。[图 29.4(c)和 (d)]这两个结构都有理想的密堆积。每一个球与 12 个相邻的球接触，六个球在同一平面，三个在上一层，三个在下一层。

这两种结构是 Barlow 在 1883 年提出的。$ABAB$……结构是以含两个原子(基元：000，$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$)的六方素晶胞为基础的。被称为*六方密堆积*(hcp)结构．这密堆积层垂直于六方晶系的 c 轴。$ABCABC$……结构是以面心立方点阵为基础的称为*立方密堆积*(ccp)结构。结构中的密堆积层为 111 面，垂直于立方晶系的三重对称轴方向即[111]方向。

例 29.2　计算实心球的 ccp 和 hcp 结构中空间体积占有率。

半径为 r 的球，立方单位晶胞的面对角线为 $4r$ (图 29.4)单位晶胞的边为 $2\sqrt{2}r$，体积为 $16\sqrt{2}r^3$。单位晶胞含有四个球，每个球体积为 $\frac{4}{3}\pi r^3$，所以，ccp 的空间体积占有率为

$$\frac{\left(16\sqrt{2}\,r^3-\frac{16}{3}\pi r^3\right)}{16\sqrt{2}\,r^3}=1-\left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right)=0.2594。$$

hcp 的单位晶胞的体积 V 为基元的面积 $A\times$ 高度 c. $A=(2r)(\sqrt{3}r)=2\sqrt{3}r^2$.高 c 为 $2\left(4-\frac{4}{3}\right)^{1/2}r=\left(\frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)r$. 因此 $V=8\sqrt{2}r^3$. 这晶胞含有二个原子，实心球体积为 $2\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$.空间占有率为 $\left(8\sqrt{2}r^3-\frac{8}{3}\pi r^3\right)/8\sqrt{2}r^3=1-\frac{\pi}{3\sqrt{2}}=0.2594$, 和 ccp 一样.

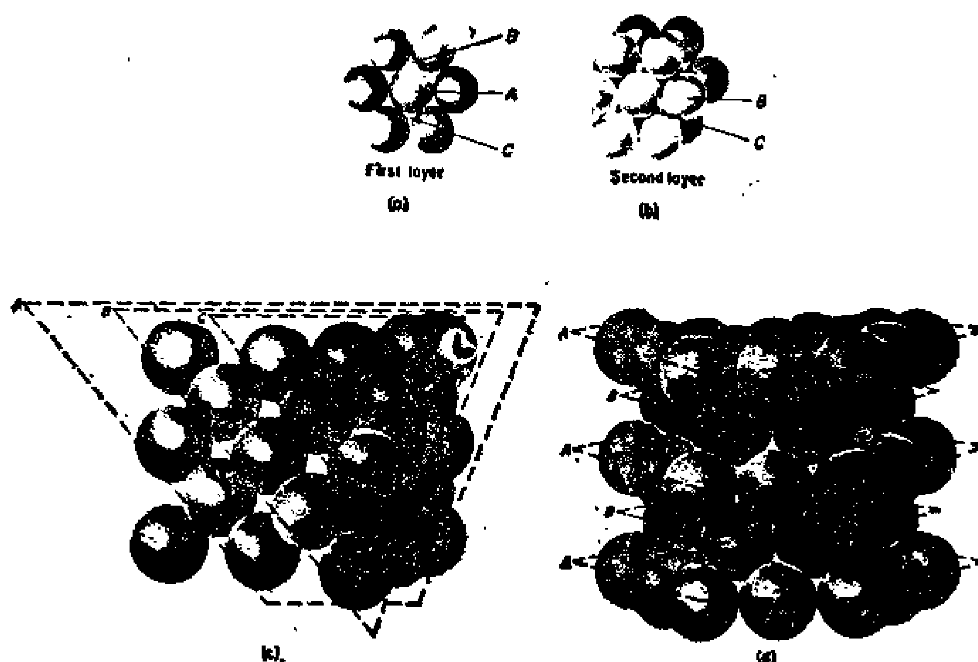


图 29.4 等径圆球密堆积的结构：(a) 球的密堆积层；(b) 放在第一层位置 B 上的第二层；(c) 立方密堆积，密堆积层在 fcc 结构中为 111 面；(d) 六方密堆积，密堆积层是 001 面

大多数金属的晶体结构为 ccp 或 hcp.表 29.1 归纳了一些金属的结构. 许多金属是多种晶型的；即当温度和压力不同时，它们具有不同的结构.

表 29.1 金属的晶体结构

立方密堆积	Ag, Al, Au, αCa, βCo, Cu, γFe, Sr, Th, Ni, Pb, Pt.
六方密堆积	αBe, γCa, Cd, αCo, βCr, Mg, αZr, Os, αTi, Zn
体心立方	Ba, αCr, Cs, αFe, K, Li, Mo, Na, βZr, Ta, βTi, V
简单立方	Po
三角晶系的层	Bi, As, Sb
体心四方	βSn, βGe
面心四方	γMn, In

29.3 金属的电子气理论

直到 1895 年发现电以前，金属以它的凝聚能和它的高导电性和导热性，保持着一种神秘性。1905 年 Drude 设想，一片金属好像一个包含有可流动电子气的箱子。如果外加一个电场，负电子沿电位梯度高的方向向上流动，就有电流产生。对离子导电性来说，电导率 $\kappa=C|Ze|u$，其中 C 电荷为负载者的粒子数浓度，$|Ze|$ 为它们的电荷的绝对值，u 为迁移率。如果假设所有的价电子都包括在 C 中并且迁移率很高，以致于电子可以自由地越过数百个原子距离移动而不会由于与该或其他电子的碰撞而引起偏离。就可以解释金属的电导。换言之，电子气这一术语并不夸张；金属中的电子确实显示出具有类似于气体分子的运动性质。

然而，Drude 理论有严重缺点。如果电子真的具有像气体分子的行为，那么当加热金属时，它们应该增加动能。按能量均分原理，（第 3 章）电子的摩尔平动能应该是 $\frac{3}{2}LkT$，其中 L 和 k 分别是 Avogadro 常数和 Boltzmann 常数，则电子对摩尔热容的贡献为 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}Lk=\frac{3}{2}R$。然而，实验上并不存在任何这样数量的电子热容。事实上，许多金属的热容在一般温度下很接近 Dulong 和 Petit 规则所指出的值，每摩尔热容为 $C_V=3\,Lk$，这只能用 3 L 振动自由度来解释。当温度接近绝对零度时，可检出小的电子热容但 Drude 理论所预示的大数值电子热容则一直没有被发现。

29.4 量子统计

1928 年 Sommerfeld 找到了缺掉的电子热容问题的解。在第 20 章中，概括了三维箱中粒子运动的量子力学理论。那时，没有考虑粒子的自旋，也没有应用 Pauli 不相容原理。电子是自旋 $s=\frac{1}{2}$ 的基本粒子，Pauli 原理仅允许两个电子放在同一个能级 ϵ_i 上。所以，甚至在绝对零度的范围内，也必须占有分布宽广的能级。所有的最低态用相反自旋的电子对填满，直至到达某个最大能级 ϵ_F。如果画出分布函数，把填满一个能级的几率 $P(\epsilon)$ 作为这个能级的能量 ϵ 的函数，则发现其结果如图 29.5 中虚线所示：$P(\epsilon)=1$ 直至达到 ϵ_F 则 $p(\epsilon)=0$。

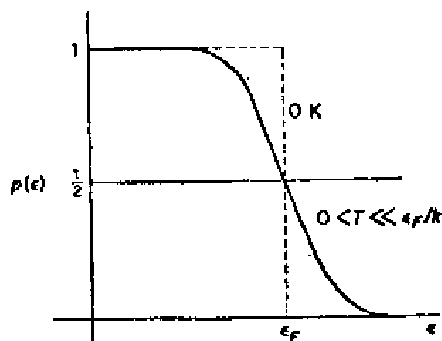


图 29.5 电子占有金属中指定能级的几率的 Fermi-Dirac 函数

$p(\epsilon)$ 是 Fermi-Dirac 分布函数的一个例子。当服从 Pauli 不相容原理的基本粒子在平动能级上分布时，$p(\epsilon)$ 是一个所期望的函数。在任何高于 0K 的温度下，一些电子将移入较高能级，如果这些温度相对 ϵ_F/K 仍是小的，分布函数有图 29.5 中实线的形状。因此，Fermi-Dirac 函数与作为典型能量均分基础的 Maxwell-Boltzmann 分布函数完全不同。

Fermi—Dirac 分布函数的数学表式为

$$p(\epsilon)=\frac{1}{1-e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT}} \qquad (29.1)$$

注意，当 $p(\epsilon)=\frac{1}{2}$，$\epsilon=\epsilon_F$ 时，ϵ_F 称为 Fermi 能量。在金属中，Fermi 能量对允许的电子能量起了有效截止能级的作用。

只要 $\epsilon_F \gg kT$，$p(\epsilon)$ 函数具有图 29.5 所示的一般形式。如果 $\epsilon_F \sim kT$，该分布将变为类似于 Boltzmann 的分布。但在 1000 K，$kT=0.086$ eV，钠的 $\epsilon_F=3.12$ eV，是金属的典型值。所以金属中的电子气在所有可达到的温度下服从量子力学(Fermi-Dirac)分布定律。

方程(29.1)的 Fermi-Dirac 函数给出了被一个电子所占能态 ϵ 的几率。有效占有能态的数目，可以从不大于某一能量值 ϵ 的平动能态的数目的表式中得到，

$$N(\epsilon)=2\left(\frac{1}{8}\right)\frac{4\pi}{3}\left(\frac{8m_e\epsilon}{h^2}\right)^{3/2}V \qquad (29.2)$$

与方程(12.11)相比，因子 2 是来源于每一状态可容纳两个相反自旋的电子这一事实。

例 29.3 Na 在 0K 的密度约为 10^3 kgm^{-3}。从自由电子理论模型计算 Na 在 0K 时的 Fermi 能级 ϵ_F。

从方程(29.2)，$\epsilon_F=(h^2/8m_e)(3N/\pi V)^{2/3}$。

Na 的克分子体积为

$$M/\rho=23.0\times10^{-3}\text{kgmol}^{-1}/10^3\text{kgm}^{-3}=23.0\times10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$$

因此 $$N/V=6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}/23.0\times10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}=2.62\times10^{28}\text{m}^{-3}$$

$$\epsilon=\frac{(6.63\times10^{-34}\text{Js})^2}{8\times9.11\times10^{-31}\text{kg}}\left(\frac{3\times2.62\times10^{28}\text{m}^3}{3.14}\right)^{2/3}=5.16\times10^{-19}\text{J}=3.22\text{ eV}$$

现在可以看出为什么电子气对金属的热容无贡献。当加热金属时，它的电子不能接收能量，除非这些电子可以移至某些较高的能级，但是大多数电子被深埋在 Fermi 海洋中，在它们的附近没有空的能级可以让它们移动进去。只有在分布顶端的几个电子可以在它们上部找到空的能级。在 Fermi-Dirac 分布的 Maxwell 尾端的一些电子，是仅有的可以对热容有贡献的电子。

怎样能使所有的自由电子对电导作出贡献，因为要这样做它们必须从电场取得能量并移至较高能级？在这情况下，电场 E 同时施力 $-eE$ 于所有电子。提供电场的结果是使所有能级移向较高的值。

29.5 金属的结合能

金属的结合是由于金属原子的正核和可移动的负电子流之间的静电吸引所引起的。问题的定量处理涉及在由金属的晶体结构规定的周期电场中多电子能量的 Schrödinger 方程的解。

讨论一维结构的简化模型。为具体化，取 Na 的核，其电荷为 +11。每一个核的位置相对电子而言可看作一个深势阱。如果这些势阱离得很远，电子全部落入钠核上的固定位置，得到孤立钠原子的 $1s^22s^22p^63s^1$ 组态。然而，在金属中，势阱既不是远离的也不是无限深。电子可以穿透位垒，这样，我们就不再关心单独钠原子的能级。而关心将晶体作为

一个整体来看的能级。Pauli 原理告诉我们没有比两个电子更多的电子能占有同一个能级。在金属钠中，密集能级的 3 s 带，取代了孤立钠原子中的尖锐的 3 s 能级。

最顶端的带确实变得足够宽使能垒的峰重叠，所以顶部能级中的电子可以完全自由地贯穿晶体结构。按这个理想模型，核总是处于理想周期点阵的点阵点上，将不存在电流流动的阻力。实际的阻力是由对理想周期性的偏离引起的。失去周期性的一个重要原因是原子核的热振动。不出所料，金属的电阻是随温度而增加的。

带有两个 3 s 电子，因而能完全充满 3 s 带的镁是怎么回事？为什么它是金属而不是绝缘体？更详细的计算指出在这样的情况下，3 p 带是足够低以致能与 3 s 带的顶部重叠，从而提供了许多有效的空能级。这种重叠也在碱金属中出现。随着原子、原子相互靠近，钠中 3s 和 3p 带加宽的方式如图 29.6 所示。在 100 kPa 和 298K 下钠原子间距 $Re=380$ pm。在这个距离下，3 s 和 3 p 带之间不再存在任何间隙。而在金刚石的情况下，量子力学计算指出在充满的价带和空的导带之间当 Re 的实验值为 154 pm 时，有很大的能量间隙。从金刚石中的强共价 C—C 键上激发一个电子需要大量的能量。

因此，导体的特征为或是带的部分充满或是最高带的重叠。绝缘体为较低能带的完全充满，并且在最高充满带和最低空带之间有宽的能量间隙。图 29.7 表示了这些模型。

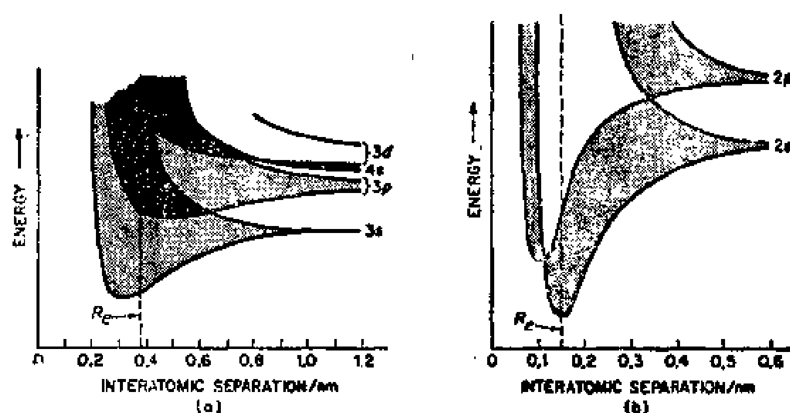


图 29.6 量子力学计算表明，随原子靠近到一起形成晶体，电子能带的形成：能量对核间距图(a)钠，(b)金刚石

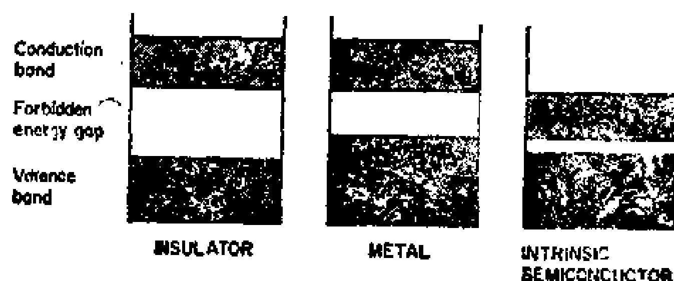


图 29.7 按它们的电子性质分类的固体能带模型图

29.6 本征半导体

半导体的电阻介于典型的金属和典型的绝缘体之间，其电阻随温度升高而降低。绝缘体和半导体的电性质取决于充满的价带和一个较高空导带之间的能量间隔（禁带宽度）的大小。测量这种禁带宽度的一种方法是测量晶体对光开始吸收的波长，即所谓吸收限。在刚开始产生吸收的能量相应于将满带顶部的一个电子转移到导带底部所须能量。具有金刚石结构的晶体，禁带宽度 ϵ 值为 C,5.33eV;Si,1.14eV;Ge,0.67eV;Sn（灰色），0.08eV。

热激发至导带的电子数与价带中电子数之比由 Boltzmann 因子 $e^{-\epsilon/2kT}$ 给出。[因为当电子跳入导带时，在价带中留下一个空穴，如何导出因子 2?] 金刚石的 ϵ 是如此高以致于很少有电子可以通过热激发到达导带；因而晶体是好的绝缘体。但在 Si 和 Ge 的情况下，有相当大数量的电子由于热激发从价带产生。这些晶体是典型的本征半导体。

完全充满的价带的电子对电导率没有贡献。然而，只要在价带中一形成空穴，留下的电子就找到有效的空态，则可以对电导率有贡献。负电子带中的空穴事实上是正点电荷。电子跳入一个空穴等价于正电荷跳入由电子腾出的空位中。所以，可以把几乎充满的带中的电子的运动看作好像是空穴（正电荷）移进了一个几乎是空的空穴带。

除了带有相反电荷以外，电子 e^- 和空穴 h^+ 有不同的迁移率 u_e 和 u_h。如果 C_e 和 C_h 为电子和空穴的浓度，则电导率为

$$\kappa=e(C_eu_e+C_hu_h) \tag{29.3}$$

其中 e 为质子电荷。在本征半导体中，$C_e=C_h$。

可以把本征半导体如 Si 或 Ge 和弱电离溶剂如水之间作一个类比。



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-, \quad K_w=[H^+][OH^-]$$



$$Si \rightleftharpoons h^+ + e^-, \quad K_i=[h^+][e^-]$$

在纯本征硅中，

$$[h^+]=[e^-]=K_i^{1/2}=A(T)e^{-\epsilon/2kT}. \tag{29.4}$$

从统计热力学得知，$A(T)=2(2\pi kT/h^2)^{3/2}(m_em_h)^{3/4}$，其中 m_e 和 m_h 分别是电子和空穴的有效质量*。

例 29.4 在纯锗中，禁带宽为 0.67 eV。电子和空穴的迁移率为 $u_e=0.38\ m^2V^{-1}s^{-1}$ 和 $u_h=0.18\ m^2V^{-1}s^{-1}$。计算 Ge 在 400 K 的电导率。

用方程(29.4)计算。$m_e=m_h=9.11\times10^{-31}kg$,

$$A(T)=2\left[\frac{(2\pi)(1.38\times10^{-23}JK^{-1})(400K)(9.11\times10^{-31}kg)}{(6.63\times10^{-34}Js)^2}\right]^{3/2}=3.85\times10^{25}m^{-3}$$

$$C_e=C_h=3.85\times10^{25}m^{-3}\exp\left(\frac{-0.67\times1.60\times10^{-19}J}{2\times1.38\times10^{-23}\times400J}\right)$$

$$=3.85\times10^{25}\exp(-9.71)=2.34\times10^{21}m^{-3},$$

从方程(29.3)得，

* 推导：C.Kittel, *Introduction to solid state physics*, 第五版 (New York,John wiley and Sons,Inc., 1976),p.313.

$$\kappa=(1.60\times10^{-19}\mathrm{C})(2.34\times10^{21}\mathrm{m^{-3}})(0.38+0.18\mathrm{m^2/Vs})=2.1\times10^{2}\Omega^{-1}\mathrm{m^{-1}}$$

（与铜，$\kappa\sim10^{7}\Omega^{-1}\mathrm{m^{-1}}$比较。）

29.7 杂质半导体

图 29.8 描绘了硅的掺杂．[如图 29.8(a)所示]当 P 原子取代 Si 原子时，四个 P 的价电子进入价带，但第五个电子必须进入某些较高能级．事实上，这个能态仅低于导带 0.012 eV．所以，在杂质能级中的束缚电子能很快的被加热而激发进入导带．掺杂半导体比纯的本征硅有较大的导电率．如掺有 P 的 Si 半导体称为 n-型半导体，因为大多数载流子是带负电的（电子）．能把电子给予导带的原子如 P 或 As 称为授体。稍低于导带的额外能级，称为授体能级。

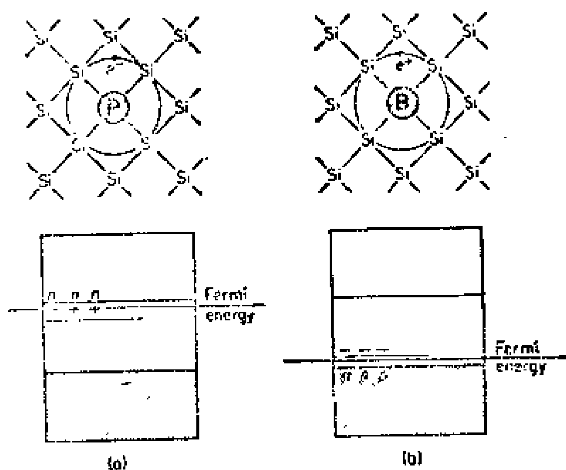


图 29.8 (a)带有电子授体（例如 P)的硅的掺杂产生导带中有电子的 n-型硅．(b)带有电子受体（例如B)掺杂产生在价带中有正空穴的 p-型硅

如果掺杂原子如硼，比硅的价电子少，其图解结构如图 29.8(b) 所示．在 B 原子周围的四面体键中有空穴或失去一个电子，在禁带间隔中产生一个新能级．在 Si 中有 B 存在的情况下，这些杂质能级只比价带顶部能级高 0.01 eV．电子可以很快地从价带顶部跳出而充满受体能级。因为大多数载流子是正的电荷空穴，所以硅用硼掺杂成为一个 p-型半导体。

29.8 离子晶体

许多无机晶体中的结合以离子为主．因为离子间的库仑力是没有方向性的，离子的大小在最后决定结构中起了主要的作用．已经提出了几种尝试，从符合 X 光结晶学的数据去计算出一套不变的离子半径，以此去建立离子晶体中的核间距．1926 年 V.M.Goldschmidt 作出了第一个表，后由 Pauling 改进．表 29.2 列出了这些半径．

表 29.2 离子晶体半径(pm)

Li^{+}	60	Na^{+}	95	K^{+}	133	Rb^{+}	148	Cs^{+}	169
Be^{2+}	31	Mg^{2+}	65	Ca^{2+}	99	Sr^{2+}	113	Ba^{2+}	135
B^{3+}	20	Al^{3+}	50	Sc^{3+}	81	Y^{3+}	93	La^{3+}	115
C^{4+}	15	Si^{4+}	41	Ti^{4+}	68	Zr^{4+}	80	Ce^{4+}	101
O^{2-}	140	S^{2-}	184	Cr^{6+}	52	Mo^{6+}	62		
F^{-}	136	Cl^{-}	181	Cu^{+}	96	Ag^{+}	126	Au^{+}	137
				Zn^{2+}	74	Cd^{2+}	97	Hg^{2+}	110
				Se^{2-}	198	Te^{2}	221	Tl^{3+}	95
				Br^{-}	195	I^{-}	216		

讨论具有通式 CA 的离子晶体，它们可以按照离子的配位数分类。配位数是围绕一个指定离子与其带相反电荷的离子的数目。CsCl 结构[图 29.9(a)]有八配位。NaCl 结构[图 29.9(b)]有六配位。虽然闪锌矿本身是共价的，但有几个离子晶体如 BeO[图 29.9(c)]也具有四配位结构。结构的配位数主要由较大离子，通常为阴离子的数目决定，它们可以堆积在较小离子，通常为阳离子周围。所以，配位数应该取决于阳离子和阴离子的半径比 r_C/r_A。当堆积在阳离子周围的阴离子与两个阳离子都接触并且阴离子间也彼此接触时，可得到临界半径比。

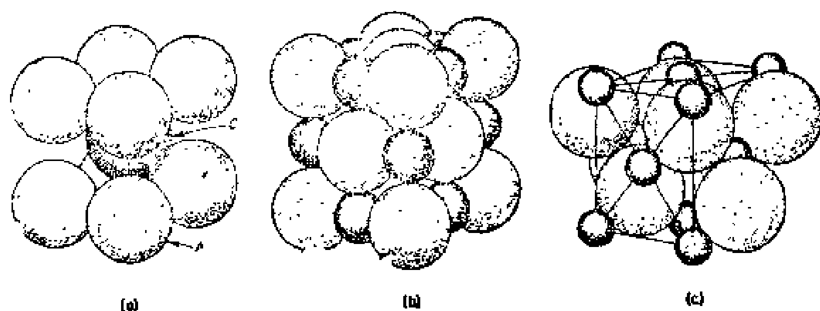


图 29.9 CA 的三种重要的晶体结构类型：(a) CsCl 结构的单位立方体；(b) NaCl 结构的单位立方体(较大的球表示 Cl^- 离子，较小的球表示 Na^+ 离子)；(c) ZnS (闪锌矿) 结构. [R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*(New York: John Wiley and Sons, Inc., 1963)]

例 29.5 CsCl 结构的临界半径比为多少？

图 29.9(b)中阴离子半径为 r_A，立方单位晶胞的边 = $2r_A$。阳离子的直径 $2r_C$ 等于立方体对角线的长减去 $2r_A$，或 $r_C = (\sqrt{3}-1)r_A$。临界半径比为 $(\sqrt{3}-1) = 0.732$。

29.9 离子晶体的结合能

在方程(22.21)中，把单电荷离子对之间的势能写成吸引项和排斥项的加和，

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + Be^{-r/c}$$

对 NaCl, $B = 3.0\times10^{-16}$J 和 $c = 3.3\times10^{-10}$m。为了计算晶体的静电能，取一个离子作为中心，计算它与晶体中所有其他离子间的静电相互作用。静电相互作用是长程的，所以计算要求从这中心出发遍及许多离子，在一个很大的距离范围内加和。但是，排斥相互作用很快地随距离减弱，因而通常计算排斥能只要在距中心离子最临近的离子间进行就足够了。

现讨论总静电吸引能的计算。取最邻近原子间的吸引项，次最邻近原子的排斥项，第三邻近原子的吸引项等等。从中心离子到周围壳层中任何其他离子 j 的距离 r_j 可以用晶体结构中最邻近的距离 r_0 来表示，如 $r_j = p_j r_0$。总的静电能为

$$\epsilon_M = \sum_j \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\sum(\pm)\, p_j^{-1} = \frac{-\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \tag{29.5}$$

以理论的发明者命名，能量 ϵ_M 称为 Madelung 能量，常数 α 为 Madelung 常数。在方程(29.5)的加和中，如果中心离子是+，对负离子 j 这项是+，而对正离子 j 这项为−。

以 NaCl 的晶体结构为例子，从中心 Na^+ 离子开始。6 个最靠近的 Cl^- 离子在 r_0 或 $p_1=1$ 处。有 12 个 Na^+ 离子在 $p_2=\sqrt{2}$，加和起来给出 $-12/\sqrt{2}$ 这一项；接着有 8 个 Cl^- 离子在 $p_3=\sqrt{3}$，等等。加和给出的前几项为

$$\alpha=\frac{6}{1}-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{2}+\cdots=6.000-8.484+4.620-3.000+\cdots$$

这级数收敛较慢。Madelung 用＋和－项的巧妙集合作第一个加和得 $\alpha=1.7476$。表 29.3列出了一些晶体结构的常数。

表 29.3　最邻接阳离子—阴离子距离的 Madelung 常数

晶体结构	α
NaCl	1.7476
CsCl	1.7627
闪锌矿(ZnS)	1.6381
萤　石(CaF_2)	3.0388
金红石(TiO_2)	4.816
氧化铝(Al_2O_3)	25.0312

当把与 6 个最邻近原子的排斥相互作用加到方程(29.5)中的静电相互作用中，得到每一个 NaCl 单位的晶体能量表式。

$$\epsilon_c=\frac{-\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}+6Be^{-r_0/c} \qquad (29.6)$$

排斥能通常仅占 Madelung 能量的 10%。

给定结构的所有晶体具有同样的 Madelung 常数。为了计算 $-\epsilon_M$，对特定物质只需要知道最靠近的离子间的距离 r_0。

多价离子的电荷大大地增加了晶体的 Madelung 能量——用这可以解释许多氧化物晶体大的稳定性。例如，有 Th^{4+} 和 O^{2-} 的氧化钍 ThO_2 晶体具有萤石结构。它的 Madelung 能量值很大为 $-23100\ kJmol^{-1}$。

例 29.6　KCl, NaCl 和 MgO 都具有 NaCl 结构，它们的 r_0 分别为 314, 282, 210 pm。计算它们每摩尔的 Madelung 能量。

$$-E_M=-L\epsilon_M=\frac{L\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}=\frac{(6.022\times10^{23}mol)(1.7476)\ (1.602\times10^{-19}C)^2}{4\pi(8.854\times10^{-12}J^{-1}C^2m^{-1})}\frac{1}{r_0}$$

$$=2.43\times10^{-4}(1/r_0)Jmol^{-1}$$

$$KCl\ -E_M=(2.43\times10^{-4})(314\times10^{-12})^{-1}=774000\ Jmol^{-1}=774\ kJmol^{-1}$$

$$NaCl\ -E_M=(2.43\times10^{-4})(282\times10^{-12})^{-1}=862000\ Jmol^{-1}=862\ kJmol^{-1}$$

$$MgO\ -E_M=4(2.43\times10^{-4})(210\times10^{-12})^{-1}=4630000\ Jmol^{-1}=4630\ kJmol^{-1}$$

（注意，在 MgO 的情况下，用 NaCl 的 α 必须乘上电荷数 Z_1Z_2。）

29.10 晶体能

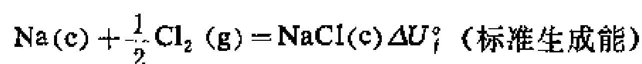
至此，我们忽略了对晶体的总结合能的一个很重要的贡献。除了它们的净电荷外，Na^+离子像氖原子一样，而 Cl^- 离子像氩原子一样。在足够低的温度下，甚至在使这些惰性气体凝聚成液体和冷冻成固体温度下，这些中性原子和分子之间的吸引力被称为 Van der Waals 力或 London 力。许多有机晶体就是由这样的力结合起来的。至于谈到 Na^+ 和 Cl^- 离子的相互作用，虽然主要的为静电相互作用，但 London 力仍是重要的。表 29.4 列出了几种碱金属卤化物用以上所提及的结合能的三种来源中的每一种所计算的结果。即：Madelung 能，排斥能和 London 能。离子晶体中的 London 能是丝毫不能忽略的，事实上，它接近于排斥能的大小。

表 29.4 中也列出了晶体能的实验值。这些数据可以从众所周知的称为 Born-Haber 循环的热化学方法得到，该方法提供了我们已知的晶体化合物的标准生成热焓ΔH_f°和其他的热化学量。循环如下：

表 29.4　对碱金属卤化物晶格能 $-\Delta U_c$ 的贡献(KJMOL^{-1})

晶　体	Madelung	排　斥	London	总　计	实验值 (Born Haber)[a]
LiF	1195	−185	16	1026	1021
NaF	1038	−148	19	909	912
NaCl	855	−98	22	779	762
NaBr	807	−86	23	744	724
NaI	745	−72	26	699	678
KCl	766	−90	30	706	694
RbCl	736	−83	33	686	670
CsCl	680	−74	49	655	627

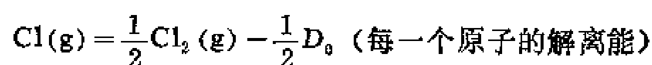
a 该值中包括零点振动能。



$$Na(c)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=NaCl(c)\ \Delta U_f^\circ\ \text{（标准生成能）}$$



$$Na(g)=Na(c)\ -\Delta U_s\ \text{（升华）}$$



$$Cl(g)=\frac{1}{2}Cl_2(g)\ -\frac{1}{2}D_0\ \text{（每一个原子的解离能）}$$



$$Na^+(g)+e^-=Na(g)\quad -I\ \text{（解离能）}$$



$$Cl^-(g)=Cl(g)+e^-\quad A\ \text{（电子亲和力）}$$



$$Na^+(g)+Cl^-(g)=NaCl(c)\quad \Delta U_c$$

所以，

$$-\Delta U_c=\Delta U_f^\circ-\Delta U_s-\frac{1}{2}D_0-I+A \tag{29.7}$$

可以满意地说，作为一种对晶格能理论的概括，现在允许去预示处于最稳定状态下的物质的晶体结构。例如，可以解释为什么氯化铯与氯化钠有不同的结构。然而，在可能变

步的晶体结构之间的净的能量差通常是很小的（约 40 kJ）而能量项的理论计算常不足以准确到肯定挑选出最稳定的结构。这样，具有氯化铯型结构的氯化钠的 Madelung 能量，仅比假设保持同样的离子间距的真实结构的 Madelung 能量高 5kJ。

29.11 点缺陷

1896 年，英国冶金学家 Roberts-Austen 指出，在 300℃ 下金在铅中的扩散比 15℃ 下氯化钠在水中的扩散快。这是一个容易使人惊奇的例子，在这例子中，原子有时可以在固态中移动。很难使人相信，原子或离子会由于彼此间位置的改变而容易地在固体中移动；这种过程的活化能是相当高的。更合理的机理是 1926 年由 I. Frenkel 和 1930 年由 W. Schottky 提出的。他们所提出的模型现在被称为晶体中的*点缺陷*。图 29.10 说明了各种点缺陷。

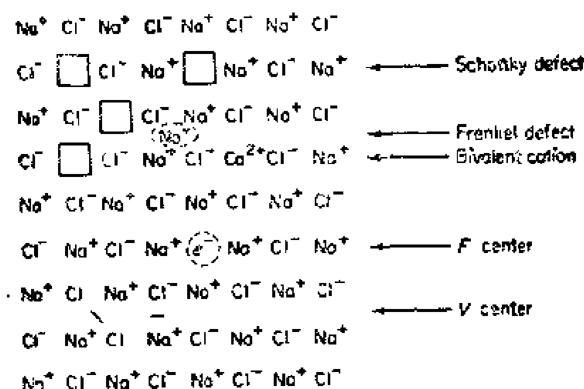


图 29.10　碱金属卤化物晶体中的各种内部点缺陷

Schottky 缺陷是由相反符号的空穴对组成的。Frenkel 缺陷是由已移向晶体结构中间隙位置的离子加上遗留下的空穴所组成的。Frenkel 和 Schottky 缺陷被称为*内缺陷*。它们并不改变晶体的精确的化学计量。只是提出一种机理，认为原子和离子能在晶体内部移动或者是从一个占有位置跳入一个空穴或者从一个间隙位置跳到下一个空穴。

可以从简单的统计条件计算点缺陷的浓度。形成一个缺陷需消耗能量 ϵ，而熵 S 的增加是由于占有点阵位置的缺陷的混合熵的混乱度。如果 N 个缺陷分布在总数为 N_0 的晶体格点之中，则混合熵为 $S=k\ln W=k\ln N_0!/(N_0-N)!N!$。如果 ϵ 以每个缺陷的能量增加，Helmholtz 自由能的变化为 $\Delta A=\Delta U-T\Delta S=N\epsilon-kT\ln N_0!/(N_0-N)!N!$。在平衡时，$(\partial\Delta A/\partial N)_T=0$。采用 Stirling 等式 $(\ln X!=X\ln X-X)$ 得到，

$$\ln\frac{N}{N_0-N}=\frac{\epsilon}{kT}$$

这样，如果 $N\ll N_0$

$$N=N_0e^{-\epsilon/kT} \tag{29.8}$$

例如，如果 ϵ 约为 1 eV，T 为 1000 K $N/N_0\approx10^{-5}$。对于一对空穴，形成缺陷的方式的数目用平方表示，对 Schottky 缺陷，

$$N=N_0e^{-\epsilon/2kT} \tag{29.9}$$

Frenkel 缺陷，如果 N'_0 为间隙晶格数，

$$N=(N_0N'_0)^{1/2}e^{-\epsilon/2kT} \tag{29.10}$$

例 29.7 在 NaCl 中一个 Schottky 缺陷生成的能量约为 2.0 eV 而一个 Frenkel 缺陷生成的能量约为 3.0 eV。估算在 1300 K NaCl 晶体中这些缺陷的摩尔分数。$1\text{eV}=1.602\times10^{-19}\text{J}$。

Schottky 缺陷：

$N/N_0=e^{-\epsilon/2kT}=\exp[-(2.0)(1.60\times10^{-19})(2)(1.38\times10^{-23})(1300)]=1.3\times10^{-4}$

Frenkel 缺陷：在 NaCl 结构中 Na^+ 离子有八个间隙位置（图 29.9(b)）。（只有较小的 Na^+ 离子形成 Frenkel 缺陷）。

这样，在方程(29.10)中 $N'_0=2N_0$。

$$N/N_0=\sqrt{2}e^{-\epsilon/2kT}=\sqrt{2}\exp[-(3.0)(1.60\times10^{-19})(2)(1.38\times10^{-23})(1300)]$$
$$=2.2\times10^{-6}$$

如果 NaCl 晶体在 Na 蒸气中被加热得到深黄颜色；KCl 晶体在 K 蒸气中加热得到深红颜色。这些颜色中心称为 F-中心。当 NaCl 接受额外的 Na 时，引起晶体中钠占有晶格过量，所以某些 Cl 晶格空着。有 6 个 Na^+ 位于靠近空着的 Cl^- 晶格。在额外的 Na 原子上多余的电子可在所有 6 个 Na^+ 离子之间被共用，成为在空的 Cl 晶格上的离域电子。这电子类似于 20.16 节中所描述的箱中离域电子。光像电子一样被吸收，引起一个从它的基态到激发态的跃迁。

29.12 线缺陷——位错

金属受重压时使人迷惑不解的是为什么它们是如此弱，而不是非常强。对理想晶体计算的弹性极限是所观察到的真实晶体的 10^2 到 10^4 倍。因而，在真实金属晶体中一定存在

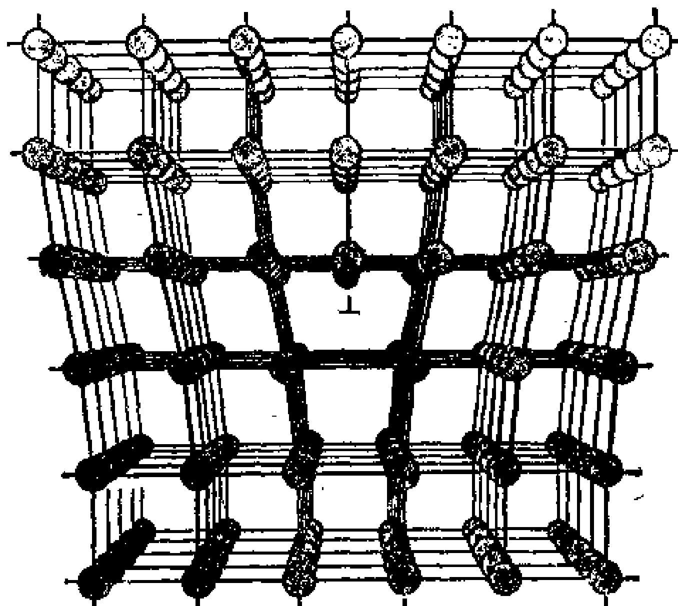


图 29.11 棱位错的结构。位错线垂直于纸面在标记为⊥点处。位错是把原子的多余的半平面嵌入这晶体结晶的上半部的结果

一些非理想性或缺陷使真实晶体在很小的压力就引起变形。

对这个问题的解是1934年由Taylor,Orowan和Polanyi独立作出的。晶体具有线缺陷称为位错。这些缺陷可以与地毯上的摺条比较。把地毯拉开铺在地板上，可以有两种方式。一种方式是拿住一端拖，另一种方式可以把地毯的一边褶起并慢慢地沿边移动到另一边。对于又大又重的地毯，第二种方式比较省力。位错很像褶条的称为棱位错如图29.11所示，这种位错表示沿位错线看的一种晶体结构模型。位错线垂直于纸平面。位错的存在使晶体可以在切断的压力影响下很快地变形。原子被位移至包含了位错线的滑移平面。这样，位错就可以穿过晶体从一边到另一边，结果，晶体的顶部的一半的位移与底部一半的位移相对应。

另一类基本的位错是螺旋位错。可以在平行于轴的方向割一个橡皮塞子，然后推到一边以便在另一边产生一个割阶这样来观察这种缺陷。如果假设最初塞子中含有规则点阵点排列的原子，变形的结果应该把原子的平行平面转变到垂直于轴成为一种螺旋台阶。这样的原子位移构成一种螺旋位错；位错线沿塞子的轴。如图29.12示出了在晶体表面上螺旋位错出现的模型。

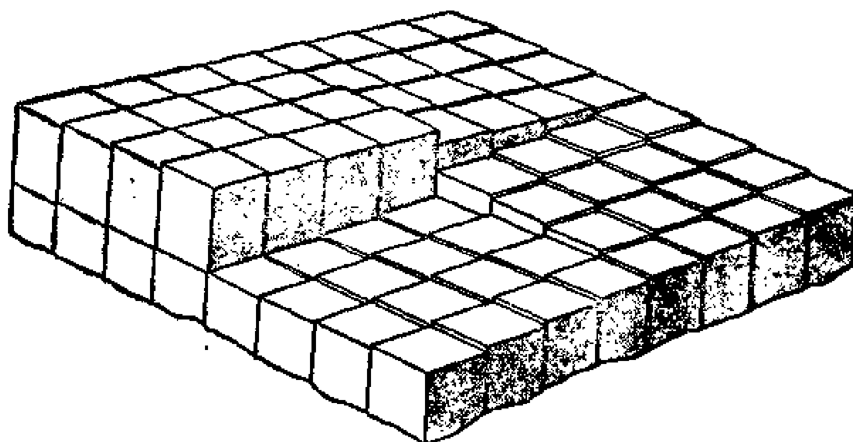


图29.12 在晶体表面上自然产生的螺旋位错.原子或分子用小的立方体表示

29.13 位错的作用

晶体中原子之间的凝聚力对位错的滑动运动有小的阻力，而没有位错的晶体将达到理想晶体的理论强度。薄金属的晶须实际上是在没有位错下生长的。已得到纯铁的晶须，其抗拉强度高达$1.4\times10^{12}Nm^{-2}$与最强钢线的抗拉强度最大值3×10^{11}相近。

合金元素（例如，铁中的碳，铅中的铜）中微小百分率的添加剂何以能使金属的机械强度增加如此之大？因为金属通过位错的移动而变形，而任何阻止这种移动的物体增加使金属变形的阻力。将一个外来原子导入金属结构，它将停留在最小的自由能位置上。因为与位错相邻的这些位置是自由能较低的位置，外来原子倾向于在位错处分开。这样，把外来原子固定在某处以使位错稳定化。因而，合金元素可以用减少位错的移动来增加金属的强度。

位错也为晶体中发生化学反应和物理变化（如相转移，凝结或腐蚀）提供了合适的位置。在晶体表面上出现位错的点，是提高化学反应活性的位置，通常可用表面上形成的腐

蚀洞的图像来展示。可以用计数这些腐蚀洞的数目来测量每单位面积位错的数目。其数值范围可以从最好的银和锗晶体（小晶体实际上能在无位错情况下生长）的 $10^5 m^{-2}$ 到严重变形的金属的 $10^{-4} m^{-2}$。

当金属被腐蚀时，最容易从表面除去一个原子的位置是在位错处，因为该处晶体结构是不完美的。而当晶体从蒸气或熔体中生长时，最容易使每一个新原子或分子沉积的位置也是在位错的位置。在18.4节中，我们看到在均相体系中一个新相的自发成核确实是不可能的；这种不可能性也推广到原子在理想晶体表面的沉积。简言之，这种过程是不会发生的，因为在凝聚过程中有熵的降低，但在新层中的前几个原子因为它们没有近邻原子与它们成键，能量存在无补偿下降。然而，如果在表面有一个自然发生的螺旋位错，一个新的原子可以很快地沉积在扩大的螺旋的棱上。这种晶体生长的机理是1949年由F.C.Franck发现的。图29.13示出了一个实验的例子。

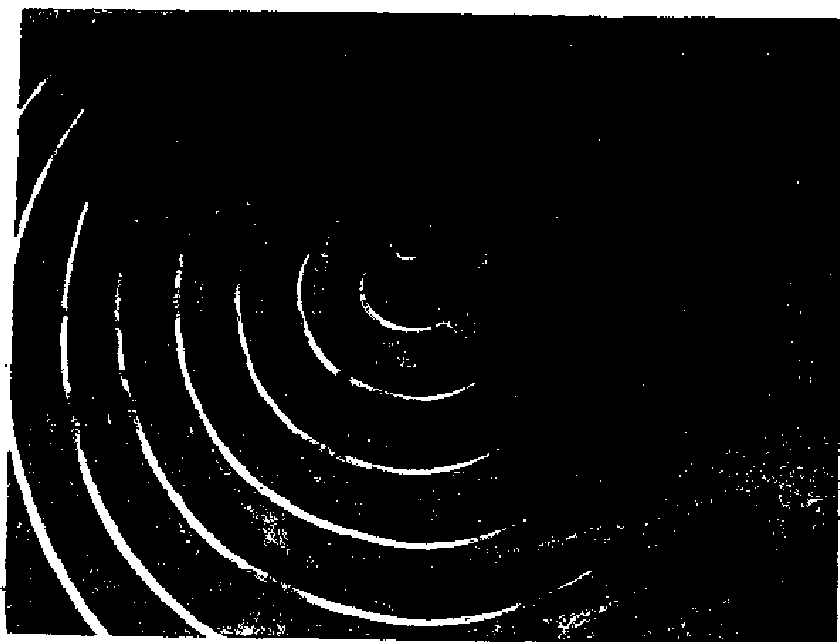


图29.13 碳化硅晶体表面上的双重螺旋，中心在一对螺旋位错出现的位置。显微照相300x.[W.F.Knippenberg,Philips Research Laboratory]

习 题

1. 什么是bcc结构中最紧密堆积的面？在25°C，在这面上每单位面积上的铁原子数为多少？$a_0=286.1$ pm。
2. bcc结构的空隙体积为多少？在该结构中角上的原子与中心原子相接触。
3. 考查等径圆球立方密堆积的fcc结构。可以放入ccp结构空隙中的球的最大半径为多少？
4. SiO_2 的高温形式为鳞石英它为 $a_0=503$ pm, $c_0=822$ pm，每单位晶胞中有四个 SiO_2 单位的六方晶系。

$$Si:\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\pm z\right)\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\pm z\right)\quad z=\frac{3}{16}$$

$$O:两个在\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\;0\right)\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}\right)$$

$$六个在\left(\frac{1}{2}\;0\;\frac{1}{4}\right)\left(0\;\frac{1}{2}\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{2}\;0\;\frac{3}{4}\right)\left(0\;\frac{1}{2}\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}\right)$$

画出这结构在 ab 面上的投影，指出同一单位晶胞中的所有原子。计算与 Si 原子成键的两种类型的 O 原子分别与 Si 原子的距离。

5. 固体 Cl_2 在 113 K 为正交晶系，单位晶胞 $a_0=629$ pm，$b_0=450$pm，$c_0=821$ pm。单位晶胞中有 8 个 Cl 原子，位置为：$\pm\left[0, y, z; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, z; 0, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z\right]$，已知 $y=0.1173$，$z=0.1016$。画出单位晶胞并计算 Cl—Cl 键长和 Cl_2 分子之间的最靠近的距离。$\left(\text{注意：例如，}-\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, z\right)\equiv\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}-y, -z\right)=\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 1-z\right)\right]$。

6. 从方程（29.2）证明在价带（导带）中电子的平均能量为 $\overline{\epsilon}=\frac{3}{5}\epsilon F$。从而计算在 $0K_A$ 时，Na 中导带电子的总平动动能。（数据在例 29.3 中。）

7. 计算金晶体中传导电子的 Fermi 能级 ϵ_F，假设每一个原子有一个传导电子。取 $\rho(Au)=19.32gcm^{-3}$。

8. 石墨的电子热容为 $C_P=3.3\times10^{-6}T$。计算在 10^{-6} 和 10^{-3}K 之间石墨的 ΔS。

9. 从方程(29.6)证明 NaCl 晶体的平衡离子间距 r_0 为，

$$\epsilon_e=\frac{-\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left(1-\frac{c}{r_0}\right)$$

从表 29.4 中的数据计算 KCl 和 NaCl 的常数 C，KCl 和 NaCl 的 r_0 分别为 314pm 和 282 pm。

10. 如果 Na 的 ϵ_F 随 T 的变化完全是由于金属随 T 的膨胀，计算 300K 时的 ϵ_F 并与例 29.3 中 $\alpha=V^{-1}(\partial V/\partial T)_p=7.1\times10^{-5}K^{-1}$，在 0K 时的数值比较。

11. 金的 Fermi 能量为 5.51 eV。画出当金在 $T=100$ K 和 $T=1000$K 时 Fermi-Dirac 分布函数 p 对 ϵ 的图。

12. 纯 Ge 的晶体用 Sb 掺杂至含 $1.65\times10^{22}m^{-3}$Sb 原子。如果所有的 Sb 都被离子化，计算 Ce 和 C_h 以及在 400K 掺杂晶体的电导率。（用例 29.4中纯锗的数据。）

13. NaCl 和立方 ZnS 结构的临界半径比 r_C/r_A 为多少?预示 AgCl 和 AgI 是什么结构? 真实结构是什么? 并加以说明。

14. 计算 CsCl 的 Madelung 能，CsCl 单位晶胞 $a_0=362$pm。假设 CsCl 以 NaCl 结构结晶具有同样的 a_0 值。其 Madelung 能为多少?

15. 计算间矩为 a 的 + 和 − 电荷更替线处的 Madelung 常数。

16. 以闪锌矿结构结晶的 NH_4F $r_0=263$ pm。晶体能量为 757 kJ mol^{-1}，F 的电子亲和力为 3.45 eV，H 的电离势为 13.6 eV。对 $NH_4F(c)$，$\Delta H_f(298\text{ K})=469$ KJ mol^{-1}。计算 NH_3 的质子亲和力（即 $NH_3+H^+=NH_4^+$ 的 ΔU）。

17. MgO 为 NaCl 结构，25°C 时 $a_0=421.3$ pm。Mg 的 ΔH（升华）为 149.0kJmol^{-1}，$Mg\to Mg^{2+}+2e$ 的 $\Delta H=2179$ kJ mol^{-1}。$\Delta H_f^\circ(MgO)=-601.5$ kJ mol^{-1}。计算 $O+2e\longrightarrow O^{2-}$ 的 ΔH。

18. α Fe 的单位晶胞在 25°C 时 $a_0=286.1$ pm。Fe 的线膨胀系数从 25°C 到 906°C 为 $1.20\times10^{-5}K^{-1}$。在 906°C(1 atm)，$\alpha Fe\longrightarrow\gamma$ Fe(fcc)，$\Delta v=0.001$ cm^{3}g^{-1}。计算在转变点处，在 αFe 中和在 γFe 中 Fe 原子的最近距离。

19. 假设 NiO 中的两个 Ni^{2+} 离子被 Li^+ 离子和 Ni^{3+} 离子取代。计算由于这一取代（当新离子很好地分散时）引起的 Madelung 能量变化。

第30章 液态和分子间力

由于完全混乱和完全有序这两种状态在数学处理上相对简单，气体和晶体的理论已得到了很好的发展。液态，介于有序和无序之间，至今仍没有一种完善的理论处理。在理想气体中，分子独立运动，它们之间的相互作用是被忽略的。理想气体的能量只是单独分子的能量加和，即它们的内能加它们的平动能；但没有分子间相互作用势能。所以写出如方程（12.10）中的配分函数是可能的，从这些配分函数可以很快的得到气体的所有的平衡性质。在结晶固体中，分子、原子或离子在平衡位置附近振动并由很强的力维系着。在这情况下，也可得到如方程（12.35）中的适当的配分函数。另一方面，在液体中，情况的确要困难得多。内聚力已足够强而导致凝聚态，但还不足以排除单个分子的可观的平动能。热运动引起液体的无序但并没有完全破坏结构的规整性。所以要计算液体的配分函数是困难的。

液体，犹如晶体，可以按联结它们在一起的凝聚力的种类来分类。有离子液体如熔盐，有由离子和移动电子组成的金属液体，还有主要由氢键联合在一起的液体水和由分子之间的Van der Waals力凝聚的分子液体。许多液体属于最后一类，甚至当有其他力存在时，Van der Waals力的贡献可能还是大的。在本章中将讨论这些力的由来。

30.1 液态中的无序

考虑在某一温度和压力下与固体平衡中的液体。液体的摩尔热焓和摩尔熵都比固体的高。稳定相是由摩尔Gibbs自由能的差 $G^l - G^s = \Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$ 来判定。随温度的增加，液体的规则性变大，因此它的熵变大，最后使 $T\Delta S_f$ 项足够大直至克服 ΔH_f 项，所以，在达到 $\Delta G_f = 0$ 时，$T(S^l - S^s) = H^l - H^s$，晶体熔化。

尖锐的熔点是值得注意的：液体和晶体之间不存在性质的连续递变区。性质的突然转变是由于必须满足晶体结构严格的几何要求。不可能将小的无序区域引入晶体而又不严重地在长程范围内干扰该结构。

J. D. Bernal做了几个实验，在他的实验中，分子被模拟为轴承滚珠，研究了在强裂振动以后它们的堆积图形。Walton和Woodruff在滚珠外涂上油以模拟分子之间的吸引力，并用振动盘中的滚珠来提供随机的热运动。图30.1是一张典型图形的高速照片。这些图形类似球形分子，例如氩的二维液体的放大像。注意，它没有达到最密堆积结构中出现有接近“分子”大小的空穴。在三维中，轴承滚珠之间的接触数约为9，而在最密堆积的固体中是12。

在振动盘中涂油的滚珠可看作研究二维液体的一种模拟计算机。有力的数字计算机的计算已借助于分子动力学方法应用到这些问题中。对一批分子给定其最初位置和速度。选定一种分子间力定律并计算出每一分子受其他分子的作用力。然后通过Newton运动方程

$F=ma=md^2r/dt^2$，对每一个分子进行数字积分．画出分子的轨迹，得出它们的位置如何随时间变化的动力学图像．

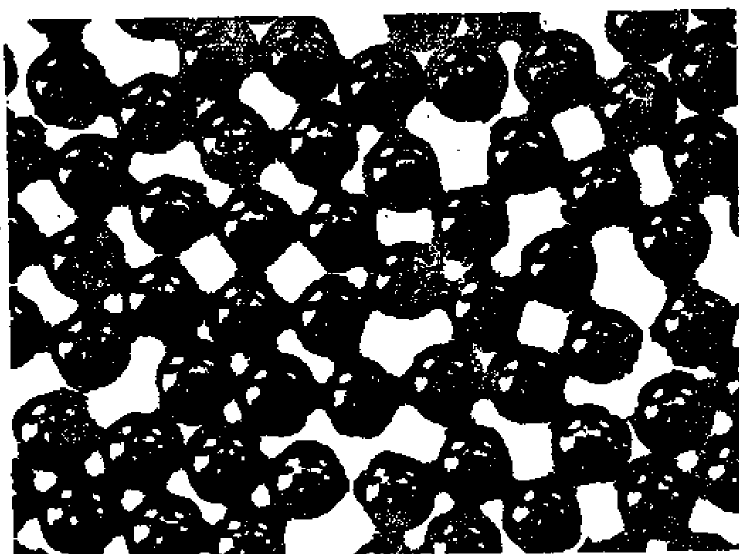


图 30.1 用盘中振动的涂油轴承滚珠模拟液态分子． [A. J. Walton 和 A. G. Woodruff, *Contemp. Phys.* 10, 59(1969)]

图 30.2 给出了 Wainwright 和 Alder 所作前述计算的结果．计算了 32 个实心球分子的相互作用．图示出了在短的时间间隔中，一些分子的中心的运动在容器的面上的投影．初始条件选择为指定所有的分子在一个确定的恒速度，该速度决定了起始“温度”．左边一组轨迹相应于刚低于熔点的“温度”的轨迹．右边一组相应于刚在熔点以上的“温度”的轨迹．事实上，在这计算中“熔点”并不很确定，而是在一个狭窄的初始“温度”范围

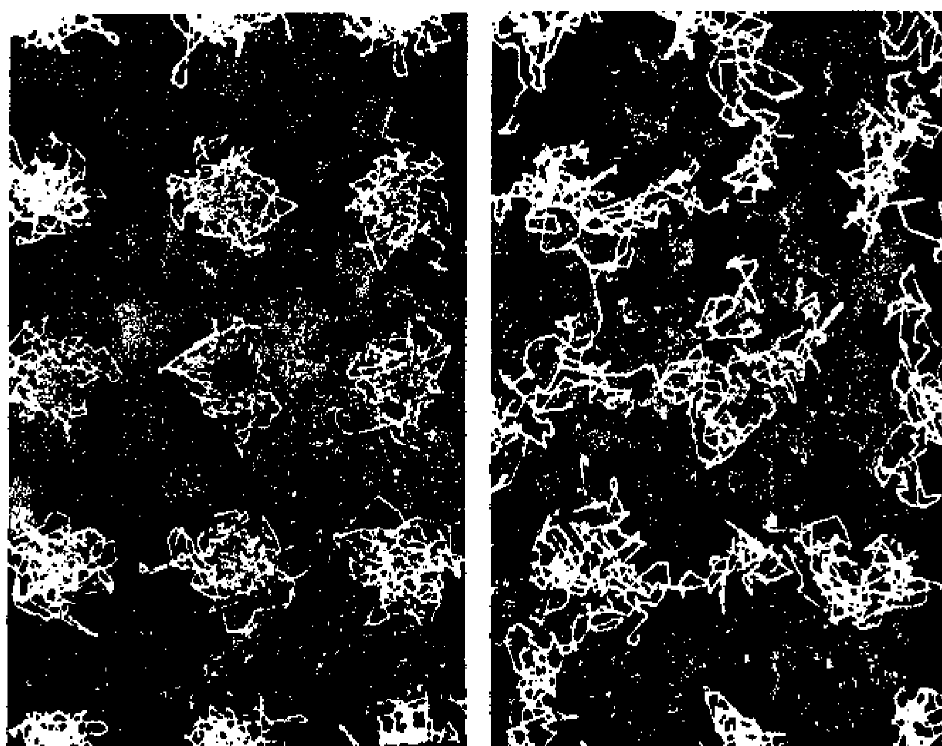


图 30.2 一组实心球分子的计算轨迹：(a)低于“熔点”，(b)高于“熔点”

内. 这一工作的意义是,那怕是简单的32原子的实心球模型也能产生一个能很好地模拟熔解现象的分子动力学图. 已用实心球模型的行为做了许多有关液体结构的更详尽的理论工作: 他们相信, 能模拟出液体的大多数有兴趣的性质.

30.2 液体结构的X光衍射

如果液体是完全无定形的, 即结构没有任何规则性, 则它将显示出没有极大或极小的连续X光散射. 而事实不是这样. 图30.3(a) 给出了从液体汞得到的典型图形, 这是用测微光度计描绘衍射图形的照相片得到的. 在液体的衍射图中只观察到几个强度极大, 其位置相应于晶体结构中较大的面间间隔. 这是与存在短程有序, 而在较长程范围中增加了无序这一种结构相符合的. Bragg 条件, $n\lambda=2d\sin\theta$, 指出随面间距 d 变小, 散射角 θ 变大. 为了得到相应于较小面间距或较大衍射级数的极大, 必须要有晶体的长程有序存在.

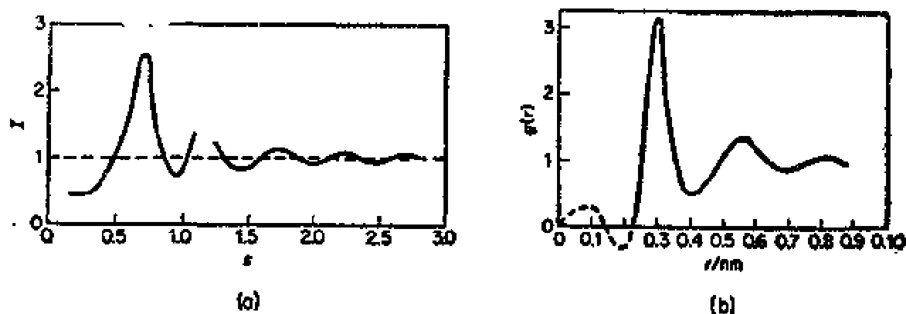


图 30.3 在20°C液体汞的X光衍射; (a)衍射图形的光度曲线; (b) 从 (a) 计算的径向分布函数

在一个单原子液体, 如汞中原子的排列可用引入密度函数 $\rho(r)$ 来描述. 取一个原子的中心作为原点, $\rho(r)$ 表示在原点画出长度为 r 的向量的一端, 找到另一个原子中心的几率. 在距离 r 和 $r+dr$ 之间找到另一个原子的几率为径向分布函数 $4\pi r^2\rho(r)dr$ 与角的方向无关. (见第363页)散射X— 辐射的强度可表示为

$$I(\theta)\propto\int_0^\infty 4\pi r^2\rho(r)\frac{\sin sr}{sr}dr,\qquad s=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2} \tag{30.1}$$

用 Fourier 积分定理, 方程 30.1 中的积分可以逆转, 得到

$$g(r)=4\pi r^2\rho(r)\propto\frac{2}{\lambda}\int_0^\infty I(\theta)\frac{\sin sr}{sr}d\theta \tag{30.2}$$

用这个关系, 可以从图30.3(a) 给出的实验散射曲线计算径向分布函数. 如图30.3(b) 中的图线.

在图30.3(b) 的 $4\pi r^2\rho(r)$ 对 r 的图中, 清楚地显示了液体汞结构中的合理的配位, 但曲线上的极大在原子间距离较大处迅速降低这一事实显示了随着从任何所选原子的中心向外移动与有序排列的偏离变得越来越大. 一般说, 液体金属近似地具有密堆积的结构, 与固体金属的密堆积结构很相似, 只是原子间的间隔扩大了约5%. 在密堆积结构中, 最邻近的原子数为12。而在液体钠中, 每一个原子周围平均有10个邻近原子.

30.3 液体水

最难解释的结构之一就是水的结构，但它的极大的重要性已经引起许多实验和理论的研究。1938年Morgan和Warren首先用X光衍射深入研究了水。1971年Narten和Levy采用了改进的技术。X光由原子中的电子散射，所以，X光主要"看到"水中的氧原子，从而H_2O分子在X光中显示为球对称。图30.4示出在一个温度范围内水的X光衍射结果。在较高的温度下，长程有序变得不明显，而在200℃时，长程有序在大于600pm时才消失。在$g(r)$中，在290pm处有一个尖锐的峰，主要是由中心分子的最邻近原子引起。当$g(r)$在这壳层中对体积元$4\pi r^2dr$积分时，在从4°至200℃的所有温度中，算得的最邻近原子数为4.4。这结果指出，在液体水中，配位近似为四面体。正如已知的冰I中的情况（图(29.3)。在水的$g(r)$函数中，在450至530pm和640至780pm处的峰也与四面体排列很一致。

在350pm处有一小的而且特殊的峰不能用四面体结构解释。冰I的结构在距中心分

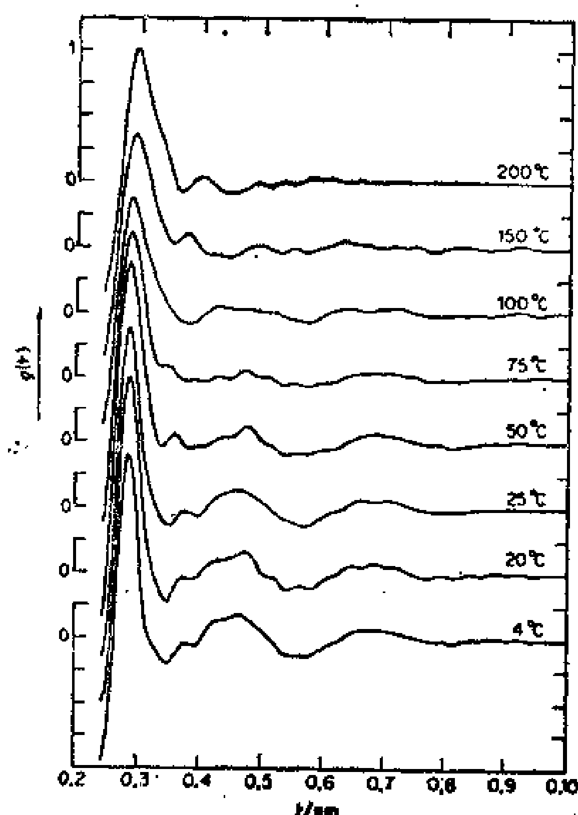


图30.4 液体水的径向分布函数；$g(r)$正比于从一指定氧原子出发在距离r处找到第二个氧原子的几率。[数据来自A. H. Narten和H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory]

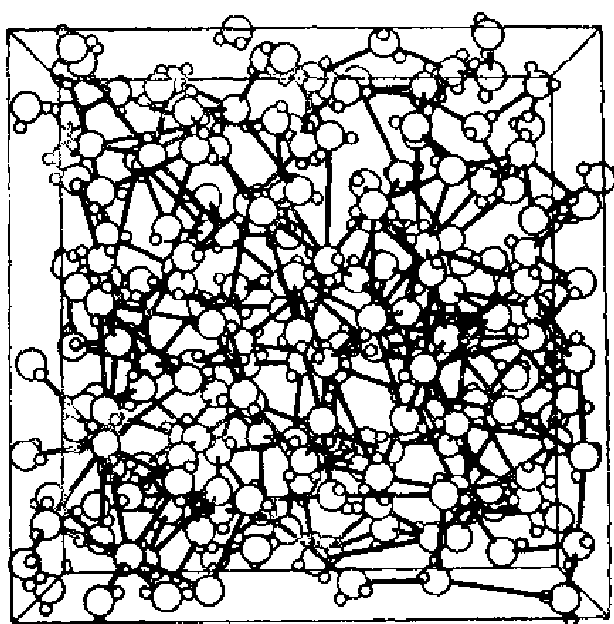


图30.5 由能量计算得出的液体水中氢键的图形。[获准引自P. Barnes, J. L. Finney, J. D. Nicholas和J. E. Quinn, *Nature* 282, 459(1979)]

中 348pm 的距离处有 6 个间隙位置。所以有人设想，当冰熔化时，某些水分子从它们的四面体位置移入这些间隙位置。这就解释了在 350pm 处的 $g(r)$ 峰。当冰熔化时，约有 9% 的体积收缩。X 光数据指出间隙的位置的占有数从 4℃ 的 45% 增加至 200℃ 的 57%。

然而，水结构的最有兴趣的特点之一是分子间的角关联，是由氢键所构成的图形决定的。X 光衍射不能提供这些信息而中子衍射和特殊的电子衍射研究可以给出适当的数据。但必须采用重水 D_2O，因为质子对中子的散射由于核自旋效应而基本上不相干。中子衍射结果指出，水的结构有序性比早先所认为的差。

虽然实心球的集合可能可以提供许多液体行为的一般特征，但它们不能解释液体的所有结构。这样，对于水，必须包括多体相互作用；即不能只是加入成对的相互作用。图 30.5 给出了从这类模型计算得到的结构。所有的氢键具有的能量均大于 8.4KJmol^{-1}。决不能认为水是静止的结构——图 30.5 是一个快速变化的动力学图像的瞬时图形，在该图中，分子由于热运动而不停地振动并且氢键的网格也以很大的速度摇晃和变化。关于水结构的实验工作完全不支持把这种含有类冰结构区域的模型扩大应用到更随意排列的体系。

30.4 液体的凝聚——内压力

不管对液态选择什么模型，凝聚力都是头等重要的。目前，不管这些力的起源，总可以从内压力 P_i 的热力学条件估计它们的大小。

复习方程 (8.14) $P_i=(\partial U/\partial V)_T=T(\partial P/\partial T)_V-P$。在理想气体的情况下，因为不存在分子间力，内压为零。在非理想气体情况下，$(\partial U/\partial V)_T$ 已较显著，而在液体的情况下，它可以比外压大得多。

例 30.1 在 273K，100kPa 时，汞的膨胀系数 $\alpha=17.8\times10^{-5}\text{K}^{-1}$，在 7×10^5kPa 时为 15.3×10^{-5}，在 100kPa 时的压缩系数 $\beta=38.8\times10^{-12}\text{Pa}^{-1}$，在 7×10^5kPa 时为 $31.8\times10^{-12}\text{Pa}^{-1}$。计算汞在 273K 及以上提到的两个压力下的内压力。

从方程 (2.25)　　$(\partial P/\partial T)_V=\alpha/\beta$　　所以 $P_i=T\alpha/\beta-P$。

在 100kPa，

$$P_i=(273\text{K})\left(\frac{17.8\times10^{-5}\text{K}^{-1}}{38.8\times10^{-12}\text{Pa}^{-1}}\right)-10^5\text{Pa}=1250\text{MPa}$$

在 7×10kPa，

$$P_i=(273\text{K})\left(\frac{15.3\times10^{-5}\text{K}^{-1}}{31.8\times10^{-12}\text{Pa}^{-1}}\right)-7\times10^8\text{Pa}=610\text{MPa}$$

内压是液体中分子之间的吸引力和排斥力的作用结果。所以它明显地取决于体积 V 和外压 P。这种关系可用以下乙醚在 298K 时的数据表明：

P(MPa)	20	80	200	500	700	900	1100
P_i(MPa)	275	280	250	200	4	−150	−420

P 缓慢的增加，只引起 P_i 不多的下降，但当 P 超过 500MPa 时，P_i 开始很快的下降，随着液体进一步被压缩，变成一个大的负值。这一现象充分反映了分子之间作用力的规律：在高压缩时，排斥力占优势。

J. Hildebrand 第一个指出，在测定溶解度关系时液体内压的意义。有一种两种由液体配成的溶液，若这两种液体的 P_i 有相当大的不同，则此溶液与理想状态相比有相当大的正偏差，即倾向于低的互溶性。

30.5 分子间力

在 Van der Waals 模型中，分子像它们之间具有吸引力的实心球一样。"实心球"含意是在两分子中心之间的某距离处，分子对之间突然产生无限大的排斥。因为分子是具有正电荷和电子的相对松弛的结构，实心球模型是不真实的。实际上，分子之间的吸引力和排斥力均随距离而变化。排斥力的作用比吸引力有更短的范围；即它们随距离 r 的增加很快的下降，但它们并不像实心球模型那样突然产生。在长距离中，分子之间的力为净吸引力，而在短距离中为净排斥力。

实验和理论研究都指出，吸引力近似地随分子中心之间距离的七次方下降：

$$F_a = -k_a r^{-7} \tag{30.3}$$

注意，虽然力是向量，只考虑沿着两分子之间联线方向的力。因吸引力为负符号，如果取一个分子的中心作为原点 $r=0$，则吸引力与从 $r=0$ 到第二个分子的向量方向相反。

排斥力为短程，可以近似表示为

$$F_r = k_r r^{-13} \tag{30.4}$$

总的净分子间相互作用是吸引项和排斥项的加和，

$$F = F_a + F_r = -k_a r^{-7} + k_r r^{-13} \tag{30.5}$$

通常，不直接用力表示，用相应分子间的势能更为方便。总势能 U 定义为

$$dU = -F dr \tag{30.6}$$

假设一个分子与另一个分子相距无限远，并逐步接近至距离 r。这个过程数学上用方程(30.6) 的积分来表示，

$$\int_\infty^r dU = -\int_\infty^r F dr' \tag{30.7}$$

在分子间距离为无限大时，分子间的势能为零。方程 (30.7) 给出

$$U(r) - U(\infty) = U(r) = -\int_\infty^r F dr'$$

把分子间力的方程 30.5 引入，并进行积分，

$$U(r) = \frac{k_r r^{-12}}{12} - \frac{k_a r^{-6}}{6} \tag{30.8}$$

图 30.6 画出方程 (30.8) 中势能的排斥和吸引部分和这两项的加和 $U(r)$。

通常把方程 (30.8) 表达的分子间势能写成略微不同的形式，

$$U(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{30.9}$$

如图 30.6 中指出的 σ 是一个 $U(r)=0$ 时的 r 值，(另一个 $r=\infty$)，ϵ 为势能曲线中极小处的能量。[请证明这一说法.] ϵ 值常被称为"势阱的深度"。在表 30.1 中归纳了各种气体的 σ 和 ϵ 值。

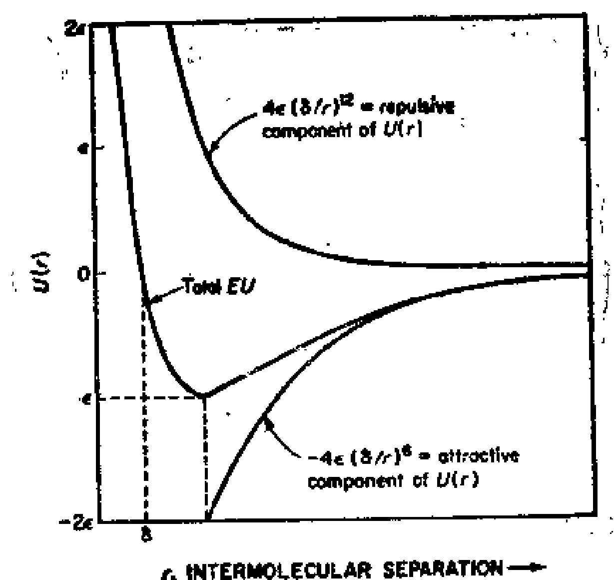


图 30.6 一对分子间的吸引和排斥相互作用能及按J．E．Lennard-Jones 的总分子之间的势能

表 30.1 从第二 virial 系数得到的方程（30.9）的 Lennard-Jones 6—12分子间势能常数

气 体	$\epsilon(10^{-22}J)$	δ(pm)
He	1.41	256
Ne	4.92	275
Ar	16.5	341
Kr	23.6	360
Xe	30.5	410
H_2	5.11	293
N_2	13.1	370
O_2	16.2	358
CO_2	26.1	449
CH_4	20.5	382
C_2H_4	26.8	522

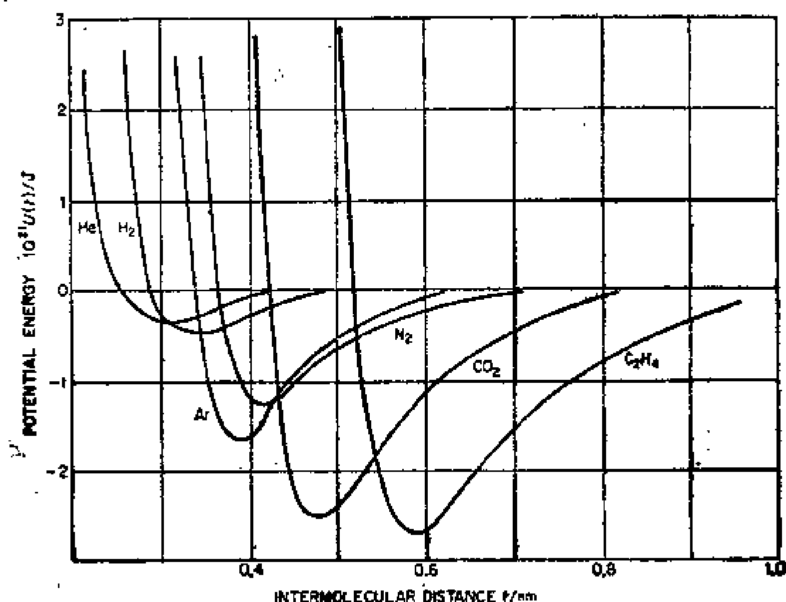


图 30.7 几种分子的 Lennard-Jones 势能曲线

方程 (30.9) 中的势能被称为 Lennard-Jones 6—12势能，以后英国物理学家 Lennard-Jones 首先将这方程推广应用到非理想气体理论中．σ 和 ϵ 值可以从 Virial 系数的实验测量值计算．图 30.7 指出几种气体的 Lennard-Jones 势能．

30.6 分子间力的起源

原子和分子之间的所有的力都起源于电．它们最终取决于同种电荷之间的排斥和不同种电荷之间吸引的Coulomb定律．通常描述的是势能而不是力本身．可以用下列分子间和离子间势能的分类来加以区别．

1．离子与净电荷之间相互作用的 Coulombic 能量，导致长程吸引或排斥，$U\propto r^{-1}$．
2．永久偶极矩之间的相互作用能，$U\propto r^{-6}$．
3．离子和在另一个分子中被该离子诱导产生的偶极矩之间的相互作用能，$U\propto r^{-4}$．
4．永久偶极矩和在另一分子中被该永久偶极矩诱导产生的偶极矩之间的相互作用能，$U\propto r^{-6}$．
5．非极性原子或分子之间的势能，如惰性气体，$U\propto r^{-6}$．
6．一个分子的核和电子与另一个分子的核与电子的相互作用产生重叠能．这种重叠在很小的核间距导致排斥，$U\propto r^{-9}$ 至 10^{-12}．

不带净电荷的分子之间的 Van der Waals 吸引一定属于 2,4,5 类的相互作用．

1912 年 Keesom第一个试图在永久偶极矩之间相互作用的基础上解释分子之间的力．快速热运动下的两个偶极矩有时可以被定向以便彼此吸引，或彼此排斥．平均说来，它们稍倾向于以吸引构型而靠近在一起，结果出现一个净的吸引能．这能量用下式计算．

$$U_d=-\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2kTr^6} \tag{30.10}$$

其中 μ 是偶极矩，r 是两偶极中心之间的距离．作用能的计算取决于 r^{-6}，这已为分子束实验证实．当然，Keesom 理论并不是对 Van der Waals 力的充分的全面解释，因为吸引力存在于没有永久偶极矩的所有分子之间．

1920 年 Debye 把偶极理论推广到考虑诱导效应．永久偶极诱导另一分子中的偶极其结果为相互吸引．这种相互作用取决于分子的极化度 α，可得方程式，

$$U_i=-\frac{\alpha_2\mu_1^2+\alpha_1\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2r^6} \tag{30.11}$$

诱导效应是很小的也无法解释非极性分子之间的力．

引起非极性分子之间吸引力的主要原因是色散作用．以下给出一种解释．原子的正核被负电荷形成的“云”所包围．虽然，电荷分布的时间平均是球对称的，但在某一瞬间，它会有些变形．例如，考查一个氢原子，其中电子有时在质子的一边，有时在另一边．某原子的瞬间电荷分布将展现为一个具有一定方向的小偶极．在这一瞬间以后，将改变方向，等等，所以，在任何时间的宏观周期上，平均瞬时偶极矩为零．不能认为这些“瞬间偶极矩”与其他分子的瞬时偶极矩作用产生吸引势．这是不会发生的，因为排斥也和吸引一样经常发生；同时对瞬间偶极矩来说，没有足够的时间使它们彼此排成一行．但是，瞬间偶极矩和由它们产生的极化之间的相互作用是存在的．每一个瞬间偶极矩可诱导处在邻近的

原子或分子中适当方向上的偶极矩，而这些偶极矩与原来的偶极矩相互作用产生一个瞬间吸引。

1930 年 Fritz London 用量子力学处理了这种色散相互作用，这种力现在常称为 London 力，然而，Van der Waals 力仍为分子之间所有非离子力的加和。如果把瞬间偶极矩假设成频率为 ν_0 的振动，London 相互作用势可用下式计算*

$$U_L = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \tag{30.12}$$

对两种不同分子 A 和 B 之间相互作用的方程式为

$$U_L = -\frac{3I_A I_B}{2(I_A+I_B)}\frac{\alpha_A\alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \tag{30.13}$$

式中 I_A 和 I_B 是分子的第一电离能，α_A 和 α_B 是它们的平均极化度。方程（30.13）与方程（30.12）间关系为将前式的 I/h 置换为特性频率 ν_0 后得到后式。

例 30.2 氙的解离能 $I_1 = 12.13\text{eV}$，极化度 $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 4.00\times10^{-30}\text{m}^3$。计算氙原子对在间距为 350pm（这个距离近似为 100K 的氙晶体中原子之间的距离）时的 London 能。

从方程（30.13），

$$-U_L = \frac{3(12.3\text{eV})(1.60\times10^{-19}\text{J/eV})(4.00\times10^{-30}\text{m}^3)^2}{4(350\times10^{-12}\text{m})^6}$$

$$= 1.28\times10^{-20}\text{J}$$

（每摩尔： 7700J）

列出的对分子间吸引势能有重要贡献的都显示出与 r^{-6} 的依赖关系。表 30.2 列出了许多气体的数值。

表 30.2 对分子间势能贡献的计算值

分子	偶极矩 $10^{30}\mu$ (cm)	极化度 $10^{30}\alpha/4\pi\epsilon_0$ (m^3)	解离能 $h\nu_0$ (eV)	r^{-6} 的系数		
				定向[a] $\frac{\frac{2}{3}\mu^4/kT}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	诱导[a] $\frac{2\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	色散 $\frac{\frac{3}{4}\alpha^2h\nu_0}{(4\pi\epsilon_0)^2}$
Co	0.40	1.99	14.3	0.0034	0.057	67.5
HI	1.27	5.4	12	0.35	1.68	382
HBr	2.60	3.58	13.3	6.2	4.05	176
HCl	3.44	2.63	13.7	18.6	5.4	105
HN_3	5.00	2.21	16	84	10	93
H_2O	6.14	1.43	18	190	10	47
He	0	0.20	24.5	0	0	1.2
Ar	0	1.63	15.4	0	0	52
Xe	0	4.00	11.5	0	0	217

a 单位 $\text{Jm}^6\times10^{-19}$。

分子间势能的表式必须也包括排斥项，重叠能，在很靠近的距离，这项能量变得相当大。因此净相互作用可以写成 Lennard-Jones 方程（30.9）的形式。

* 方程（30.12）的简单的量子力学推导 可参阅 W. Kauzmann, *Quantum Chemistry* (New York: Academic Press, Inc., 1957), p. 507.

30.7 状态方程和分子间力

从物质的状态方程的计算转换到计算它的配分函数Z [方程 (12.2)]。从Z可以立刻推导出 Helmholtz 自由能 A，然后推出压力 $P=-(\partial A/\partial V)_T$。为了计算配分函数 $Z=\sum e^{-E_i/kT}$，必须知道体系的能级。在理想气体和理想晶体的情况下，可以忽略它们其间的相互作用，用体系独立成分的能级如分子或振子。在非理想气体或液体的情况下，这样简化是不行的。

现在考虑非理想单原子气体状态方程的问题。遵循由 Landau 和 Lifshitz* 给出的满意的推导。

能量可写成动能和势能的加和：

$$\epsilon(p,q)=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m}+U(q_1q_2\cdots q_{3N})$$

其中 p 和 q 分别表示广义动量和位置坐标。对 N 个原子总有 $3N$ 个 p 和 q。动能只是所有原子的单独动能的加和，而一般说，势能是所有坐标的函数。

用在所有 p 和 q 上的积分的配分函数取代所有不连续态的加和，

$$Z=\int e^{-E(p,q)}d\tau \tag{30.14}$$

其中 $d\tau=dp_1\cdots dp_{3N}dq_1\cdots dq_{3N}$，包括所有动量和位置的微分。方程 (30.14) 中的积分是动能项和势能项的积，势能项可写为

$$\mathcal{Q}=\int\cdots e^{-U/kT}dV_1dV_2\cdots dV_N \tag{30.15}$$

其中组态积分 $\mathcal{Q}$ 取为在每一个原子的体积元 ($dq_1dq_2dq_3=dV_1$，等。) 上进行。

对于理想气体，分子内势能 $U=0$，所以 $\mathcal{Q}$ 就变为 V^N。动能项对理想和非理想气体是一样的。可写为

$$A=-kT\ln Z=A^p-kT\ln\frac{1}{V^N}\int\cdots\int e^{-U/kT}dV_1\cdots dV_N$$

其中 A^p 为理想气体的 Helmholtz 自由能。从积分中加1和减1，

$$A=A^p-kT\ln\left[1+\frac{1}{V^N}\int\cdots\int(e^{-U/kT}-1)dV_1\cdots dV_N\right] \tag{30.16}$$

假设只需要考虑分子对之间的相互作用。从 N 个原子中选择相互作用对有 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 种不同的方式。假设气体的密度足够低。所以方程 (30.16) 中的相互作用积分为单独一对相互作用积分乘以形成这一对积分的各种方式的数目。如果该对的相互作用能为 U_{12}，方程 (30.16) 中的积分变为

$$\frac{N(N-1)}{2}\int\cdots\int(e^{-U_{12}/kT}-1)dV_1\cdots dV_N$$

因为 U_{12} 只取决于两个原子的坐标，可以在所有其他原子坐标上积分，得到 V^{N-2}。因为 N 很大，可以用 N^2 代替 $N(N-1)$ 得到

* L. S. Landau 和 E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Oxford, Pergamon Press Ltd., 1958), p. 219.

$$\frac{N^2V^{N-2}}{2}\iint (e^{-U_{12}/kT}-1)dV_1dV_2$$

把这积分代入方程 (30.16)，导出以下表式

$$A=A^p-kT\ln\left[1+\frac{N^2}{2V^2}\iint (e^{-U_{12}/kT}-1)\,dV_1dV_2\right] \qquad (30.17)$$

采用条件 $x\ll 1$，$\ln(1+x)\approx x$，所以方程(30.17)变为

$$A=A^p-\frac{kTN^2}{2V^2}\iint(e^{-U_{12}/kT}-1)dV_1dV_2 \qquad (30.18)$$

可以用两个原子的质心坐标和它们的相对坐标来代替两个原子的坐标．在相对坐标范围内积分得 V，结果方程(30.18)可简化为

$$A=A^p-\frac{kTN^2}{2V}\int(e^{-U_{12}/kT}-1)dV \qquad (30.19)$$

这表式通常可写为

$$A=A^p+\frac{N^2kT}{V}B(T) \qquad (30.20)$$

其中

$$B(T)=\frac{1}{2}\int(1-e^{-U_{12}/kT})dV \qquad (30.21)$$

压力为 $P=-(\partial A/\partial V)_T$，所以

$$P=\frac{NkT}{V}\left[1+\frac{NB(T)}{V}\right] \qquad (30.22)$$

因为理想气体压力为 $P^p=NkT/V$，这个推导已经给出了用一对分子之间的相互作用势能 U_{12} 来表示第二 Virial 系数 $B(T)$．这是一个很好的结果，但它只能应用于与理想状态有小偏差的气体．对于稠密的气体，特别是对液体，理论的进一步发展取决于对更广义的相互作用组态积分 Ω 的运算．对稠密的气体，Ω 的级数展开是可能的，它类似于包含第三，第四和更高项 Virial 系数的经验表示．然而，用于液体，级数不收敛，这理论发展的途径是走不通的．

例 30.3 计算由刚性球分子组成气体的第二 Virial 系数．

刚性球势能为 $r<\sigma, U(r)=\infty$；

$r>\sigma$，$U(r)=0$．$dV=4\pi r^2dr$，从方程(30.21)得

$$B(T)=\frac{1}{2}\int_0^\sigma(1-e^{-\infty/kT})4\pi r^2dr+\frac{1}{2}\int_\sigma^\infty(1-e^{-0/kT})4\pi r^2dr$$

$$=\frac{1}{2}\int_0^\sigma 4\pi r^2dr=2\pi\sigma^3/3$$

注意：$B(T)$为刚性球分子体积的四倍与温度无关．［方程(30.21)和 Lennard-Jenes 势函数一样，不能对真实的势函数用解析法积分，而可方便地用小计算器计算．］

30.8 液体理论

普通组态积分面临着数学上不能解的问题，理论家已提出三个其他适合于液体理论的

方法.

1. 简化模型的构造，从这模型出发组态积分可以被演算并将这些模型的计算结果与实验比较.
2. 试图计算径向分布函数，用计算结果，可对一些确实简单的液体（例如氩）进行热力学性质计算.
3. 用大的数字计算机进行数字计算.

1933 年，Eyring 和他的同事找到了液体结构的简单模型，该模型避免了一般统计理论的复杂性. 他们开始考虑到液体的自由体积即空的空间是不被刚性分子占有的. 在一般温度与压力下,液体中大约有 3% 的自由体积.人们可以推想这个图像,例如从 Bridgman 关于压缩系数 β 的研究推想. 只要压缩实质上是来自液体的自由体积的挤压，β 保持相对高. 当自由体积被用尽时，β 急转直下. 图 30.8 给出了液体的 Eyring 模型. 蒸气主要是几个分子在作随机运动的空间, 液体主要是由几个作随机运动的空位充满的空间.

随着温度上升，蒸气中分子的浓度增加，并且液体中空位的浓度也增加. 这样，随着

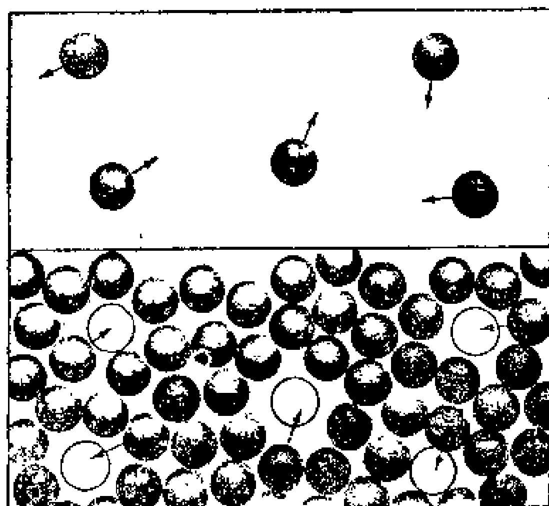


图 30.8 按 Eyring 模型，液体中的空位行为很像气体中的分子的行为

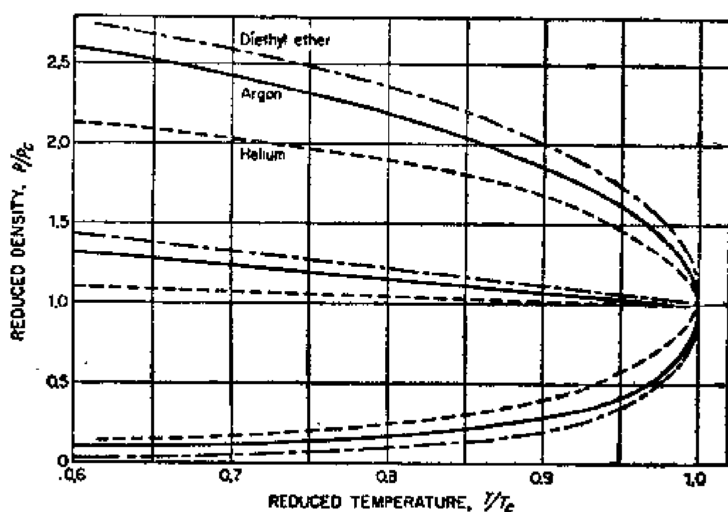


图 30.9 直线直径定律. 直线给出液体的折合密度(ρ/ρ_c)的平均值，平衡中的蒸气相为温度的函数

蒸气密度增加，液体密度下降，直到它们在临界点上达到相等．液体的蒸气在平衡状态时的平均密度 ρ_{av} 应该近似地保持常数．实际上，随温度上升稍有线性下降，所以

$$\rho_{a}\mathrm{v} = \rho_0 - aT \tag{30.23}$$

其中 ρ_0 和 a 为每一物质的特性常数．这一关系是 1886 年由 L．Cailletet 和 E．Mathias 用实验发现的，称为直线直径定律．图 30.9 指出一个例子，其中对氮、氩、乙醚的数据作图时，用折合变量使它们具有同一标度．

30.9 液体的粘度

在图 30.10 中讨论一个静止的平面 I 和一个移动的平面 II，在这两个面之间有一层厚度为 d 的液体层．上平面 II 相对于下平面 I 以恒定的速度 v_x 移动结果产生力 F_x．所必需的力正比于这些面之间的面积 a 和它们之间的速度梯度 v_x/d．可写成

$$F_x = \eta(av_x/d) \tag{30.24}$$

比例因子 η 称为液体的粘度．这是滞流的 Newton 定理，η 为 Newton 粘度或动力学粘度．这定理一般是适用的，但有许多例外，被称为 non-Newton 流动过程．η 的量纲是（力）（时间）/（面积）$[\mathrm{mt^{-1}l^{-1}}]$．所以，在 SI 中，粘度单位是 Pas$(\mathrm{kgs^{-1}m^{-1}})$．以前的单位泊等于 10^{-1}Pas．

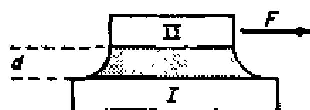


图 30.10 为了定义 Newton 粘度的体系

30.10 Poiseuille 方程

在 Newton 流动中，液体的一层在另一层上作缓慢的移动．这种流动称为层流或流线型流．流线型流主要是当管子直径大于流体的平均自由径时，通过管柱或管道的流动．流经管子的流速的测量已成了实验测量粘度系数的基础．

这一过程的理论是 1844 年由 J.L.Poiseuille 发现的．考虑一不可压缩流体，当它流过一根长为 l，半径为 R 的圆截面．假设流体在管壁上是不动的，在管子中心处流体的速度增加至最大（见图 30.11）．

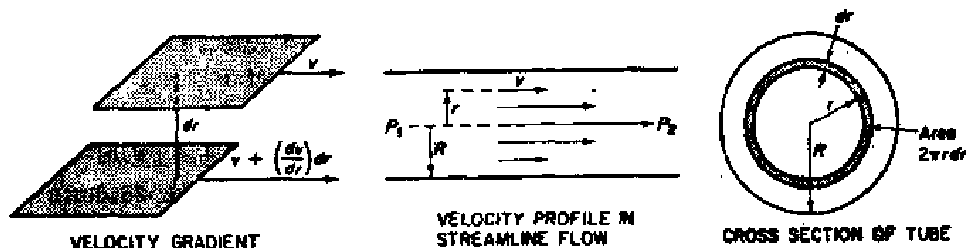


图 30.11 Poiseuille 方程的推导中的流线型流模型

令 v 为沿管轴上任何距离 r 的线速度．半径为 r 的圆柱形流体受到如方程(30.24) 所指出的粘滞阻力 $F_r = -\eta 2\pi rl dv/dr$．对稳流，这个力必须与推动通过管的圆柱体中的流体的力平衡．因为压力是每单位面积上的力，推动力为 $F_r = \pi r^2(P_1 - P_2)$，其中 P_1 为前面的压力，P_2 为后面的压力．对于稳流，

$$-\eta 2\pi r l \frac{dv}{dr}=\pi r^2(P_1-P_2)$$

和

$$dv=-\frac{r}{2\pi l}(P_1-P_2)dr$$

积分上式，得到$v=-(P_1-P_2)r^2/4\eta l+$常数．按照假设，当$r=R$时$v=0$；这边界条件决定了积分常数，所以最后得到

$$v=\frac{(P_1-P_2)}{4\eta l}(R^2-r^2) \tag{30.25}$$

单位时间内流体流经管子的总体积是通过计算在截面积的每一单元$(2\pi r dr)$上积分得到的．

$$\frac{dv}{dt}=\int_0^R 2\pi r v dr=\frac{\pi(P_1-P_2)R^4}{8l\eta} \tag{30.26}$$

这就是Poiseuille方程．它是从不可压缩流体导出的，所以可以满意地应用于液体，但不能用于气体．对气体，体积取决于压力．沿管子的平均压力为$(P_1+P_2)/2$．如果P_0是压力，在该压力下测量了体积，方程变为

$$\frac{dV}{dt}=\frac{\pi(P_1-P_2)R^4}{8l\eta}\frac{P_1+P_2}{2P_0}=\frac{\pi(P_1^2-P_2^2)R^4}{16l\eta P_0} \tag{30.27}$$

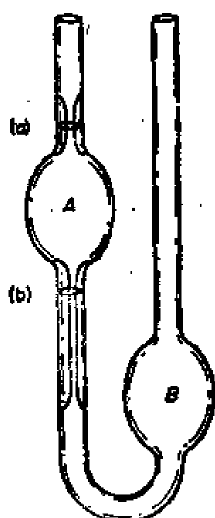


图 30.12 Ostwald 粘度计

通过测定流经已知尺寸的管子的流体的体积速度，可以计算气体或液体的粘度η．一种简单的测量液体速度的装置称为Ostwald粘度计，如图30.12所示．液体从容器B吸入体积A，测定在重力下液体在毛细管刻度(a)和刻度(b)之间流动所需的时间．通常，液体的粘度是通过与一个标准，如水，比较来测量的：$\eta_1/\eta_2=\rho_1 t_1/\rho_2 t_2$．

另一种有用的粘度计是在Stokes公式基础上的Höppler型粘度计．Stokes公式认为球体通过流体落下的摩擦阻力，$F=6\pi\eta r v$．通过测量一个已知半径r和质量m的金属球在液体中降落的速度（极限速度v），可以计算粘度，因为力F的大小等于$(m-m_0)g$．其中m_0为被球所取代的那部分液体的质量．即

$$\eta=\frac{F}{6\pi r v}=\frac{(m-m_0)g}{6\pi r v} \tag{30.28}$$

例 30.4 熔化的玻璃在1050K时的粘度用直径为1.00cm的铂球通过熔体落下的时间测定．玻璃的密度ρ_0为3.54×10^3kgm^{-3}，铂的密度$\rho=21.4\times10^3$kgm^{-3}．在25.0min内球落下1.00cm．玻璃的粘度为多少？

应用Stokes公式[方程(30.28)]．

$$\eta=\frac{(m-m_0)g}{6\pi r v}=\frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g}{6\pi r v}$$

$$=\frac{2}{9}\frac{r^2(\rho-\rho_0)g}{v}=\frac{2}{9}\frac{(0.500\times10^{-2}\text{m})^2[(21.4-3.54)10^3\text{kgm}^{-3}](9.807\text{m}\cdot\text{s}^{-2})}{6.667\times10^{-6}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$=1.46\times10^5 kg s^{-1} m^{-1}$[Pas]

液体流动和气体流动的流体动力学理论是很相似的。然而，分子运动的机理不同，可以从不同的方式推测，在这些方式中气体和液体的粘度取决于温度和压力。对于气体，粘度随温度而增加，实际上与压力是无关的。对液体，粘度随压力而增加，而随温度的增加而下降。

液体的粘度受其分子结构的影响很大。例如，极性液体比非极性液体的粘度高得多。在 300K，苯胺的粘度为苯的 6 倍。带有三个羟基的甘油的粘度，在 300K 下是正丙醇粘度的 300 倍。

在气体和液体中，每一层流体都施加粘滞阻力于相邻层上。粘滞力与从快速移动层到慢移动层的净动量传递有关。在气体中，动量是通过层间的分子的真实流动和在这些流动中自由径两端的分子内碰撞来传递的。相反地，在液体中，动量传递是由于分子之间可引起运动层之间摩擦阻力的分子内相互吸引力的缘故。

液体的粘度系数可写为

$$\eta=A\exp\left(\frac{\Delta E^{\ddagger}_{Vis}}{RT}\right) \tag{30.29}$$

$\Delta E^{\ddagger}_{Vis}$ 是发生基本流动过程以前所必须要克服的能垒。用每摩尔液体表示。$\exp(-\Delta E^{\ddagger}_{Vis}/RT)$ 可解释为 Boltzmann 因子，该因子给出具有足够能量越过位垒的分子分数。$\Delta E^{\ddagger}_{Vis}$ 是滞流速度过程的活化能。

在一个温度范围内，用液体的粘度作图，如 $\log\eta$ 对 T^{-1} 图。通常得到线性图。图 30.13 就是一个例子。一般活化能 $\Delta E^{\ddagger}_{Vis}$ 约为气化热焓的 1/3 到 1/4。具有氢键结构的液体，通常在较高 T，低 η 的方向表现出与线性 $\log\eta$ 对 T^{-1} 图有偏差。［如何解释这种现象？］

例 30.5 从图 30.13 中的数据，计算苯的 $\Delta E^{\ddagger}_{Vis}$ 并与在苯沸点时的 ΔH_v 比较。

斜率为 $0.490/0.0800\times10^{-3}K^{-1}=613K$，$\Delta E^{\ddagger}_{Vis}/R=(613K)(2.303)$（斜率从 log 转化为 ln）。$\Delta E^{\ddagger}_{Vis}=11700 J mol^{-1}$，$\Delta H_v=34700 J mol^{-1}$。

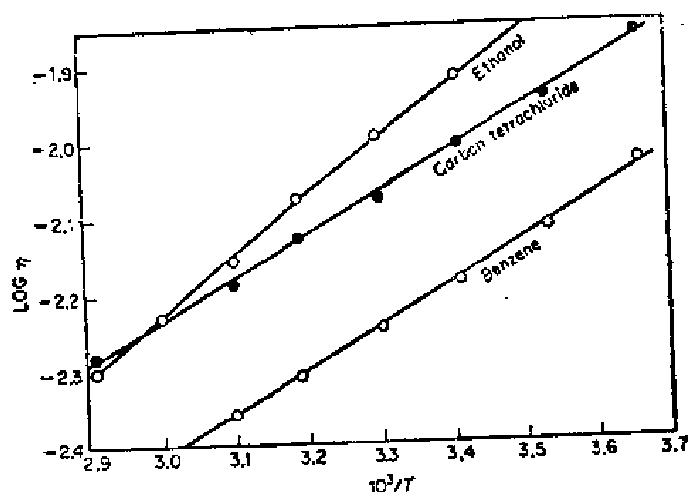


图 30.13 粘度 η 与温度的关系图，如 $\log\eta$ 对 T^{-1}。四氯化碳和苯的数据落在直线上，而乙醇在高温下的数据偏离直线

30.11 高聚物溶液的粘度

高聚物溶液的粘度取决于溶液中分子的大小和形状. 1906 年，Einstein 推导出一个适用于稀溶液中刚性球粒子的方程，

$$\lim_{\phi\to 0}\left[\frac{(\eta/\eta_0)-1}{\phi}\right]=2.5 \qquad (30.30)$$

其中 η 为溶液的粘度，η_0 为纯溶剂的粘度；ϕ 为被溶质分子占据的溶液的体积分数. 分数 η/η_0 称为*粘度比*. 当 $\phi\to 0$ 时的极限从 $(\eta/\eta_0-1)\phi$ 对 ϕ 作图并外推到 $\phi=0$ 得到.

因为测量 ϕ 是困难的，通常用以下表式

$$[\eta]=\lim_{C'\to 0}\left[\frac{(\eta/\eta_0)-1}{C'}\right] \qquad (30.31)$$

其中 C' 是溶液中单位体积高聚物的质量. $[\eta]$ 称为*极限粘度* [以前称*特性粘度*]

1932 年，Staudinger 提出了半经验关系 $[\eta]=KM$，其中 M 是摩尔质量，K 为常数. Mark 和 Houwink 给出了更一般的关系

$$[\eta]=KM^a \qquad (30.32)$$

这关系提示 $\log[\eta]$ 是 $\log[M]$ 的线性函数. 图 30.14 画出了蛋白质溶液的某些数据.

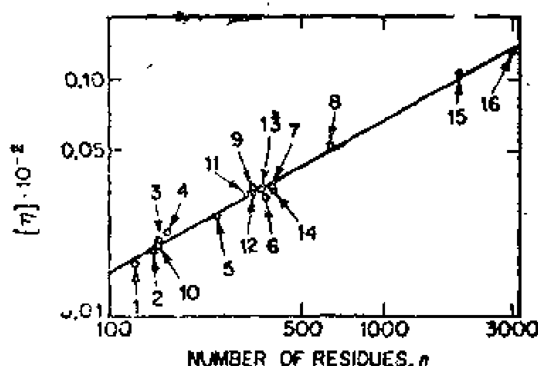


图 30.14 极限粘度 $[\eta]$ 对 16 种蛋白质中氨基酸残基数的关系图蛋白质为不规则螺管状物形式，标度为对数. (1)核糖核酸酶；(2)血红蛋白 (3)肌红蛋白；(4) lactoglobin (5)胰凝乳蛋白酶原；(6)胃蛋白酶原；(7)醛缩酶；(8)牛血清清蛋白(9) 甘油醛-3-磷酸脱氢酶(10)高铁血红蛋白；(11)乳酸脱氢酶；(12)烯醇酶；(13) (乙) 醇脱氢酶；(14)卵清蛋白；(15)基肌球蛋白大亚基；(16)"51A" 蛋白质 [获准引自 A. H. Reisner 和 J. Rowe, *Nature* 222, 558 (1969).]

a 值取决于高聚物的形状，但对同样形状的高聚物，例如不规则螺管状物，$[\eta]$ 值提供了一种估算摩尔质量的方法. 固体球的 $[\eta]$ 与 M 是无关的，即在方程 (30.32) 中 $a=0$. 实验已经发现，许多天然蛋白质有同样的 $[\eta]$，而与摩尔质量无关. 溶液中的球状蛋白质是密集的，几乎是球状分子这一事实是以上结果的最好证据之一.

习 题

1. 对 CS_2 当 $P=P^\circ$：

T(K)	193	233	273	313
$10^4\alpha(K^{-1})$	10.57	11.04	11.55	12.11
$10^9\beta(Pa^{-1})$	0.467	0.612	0.820	1.051

计算在以上温度时的内压 P_i.

2. H_2O 的偶极矩 $\mu=6.18\times10^{-30}$Cm. 问：273K，在什么距离两个 H_2O 分子之间的平均偶极-偶极相互作用等于 kT？

3. H_2O 的极化度为 $\alpha/4\pi\epsilon_0=1.48\times10^{-30}m^3$. 在问题 2 中解出的距离下，求两个 H_2O 分子之间的平均偶极-偶极和偶极-诱导偶极分子间势能？

4. $\alpha/4\pi\epsilon_0$ 和 I 的值为：

分　子	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$10^{30}(\alpha/4\pi\epsilon_0)(m^3)$	0.204	0.392	1.630	2.465	4.008
I(eV)	24.45	21.47	15.96	13.94	12.13

计算 He,Ne,Ar,Kr,Xe 任意两原子之间 London 相互作用能及 Ar 原子与其他原子之间 London 相互作用能，并对 R 作图.

5. Ar 和 Xe 的升华热焓 ΔH_s 分别为 7.74 和 16.02kJmol^{-1}，用问题 4 的结果计算在什么原子间距 London 能等于 ΔH_s?

6. 对于电荷为 $\mathscr{Q}$ 的离子和极化度为 α 的中性分子的相互作用 $U_i=-\alpha\mathscr{Q}^2/2(4\pi\epsilon_0)^2r^4$. 一个 Ar^+ 离子和一个 Ar 原子结合生成一个 Ar_2^+ 分子离子. 如果 Ar^+ 和 Ar 之间有排斥相互作用，$U=Br^{-9}$, $B=6.18\times10^{-106}Jm^9$，计算 Ar_2^+ 的核间距 Re 和解离能 De.

7. 从第 12 章的统计公式，计算 Ar_2^+ 作为 T（从 10K 到 100K）的函数的解离程度.

8. 建议用机械真空泵连续抽空一个大的容器至压力为 0.10Pa 或更低. 容器上有一个可从大气中连续漏入空气的孔相当于 1.0cm 长，10^{-1}mm 直径的毛细管. 20°C 时，空气的粘度为 $1.82\times10^{-5}kgm^{-1}s^{-1}$ 在 0.10Pa 下泵的速度容量为 6.0m^3/min. 问这机械真空泵是否能达到以上提出的要求？

9. N_2 的分子间能量可以表示为 $U=Ar^{-6}+Br^{-9}$, $A=1.99\times10^{-77}Jm^6$　$B=9.90\times10^{-106}Jm^9$. 估算碰撞相对能等于 $10^{-1}kT$, kT 和 $10kT$ 时，两个头对头的 N_2 分子中心之间的最近距离.

10. 从问题 9 中的数据，估算 300K 时 N_2 的第二 Virial 系数. 需要进行方程(30.21)的数字积分. 参看 Texas Instruments SR-52 Math Programs 或类似的原始资料.

11. 讨论 200K 和 10MPa 下的 1mol N_2. 计算 N_2 分子的平均距离. 在这个距离下，每摩尔 N_2 的 Lennard-Jones 分子间能为多少？

12. 表 2.3 和 30.1 列出了几种气体，比较 Lennard-Jones 参数 δ，其中实心球直径从 Van der Waals b 计算.

13. 汞的粘度：

T(K)	273	393	513	633
$10^4\eta$(Pas)	16.9	11.9	9.85	8.85

计算 ΔE^*_{Vis} 并与 Hg 的沸点时的 ΔH_v 比较(60.0kJmol^{-1}).

14. 有一个 2.0m 高，直径为 1.0m 的圆柱形苯罐，连结一根垂直的长为 2.0m，内径为 5mm 的管子通到一个较低处的反应容器. 300K 时，要多长时间才能将罐中的苯全部流入反应器中？苯的粘度为 $5.64\times10^{-4}kgm^{-1}s^{-1}$，密度为 875kgm^{-3}.（忽略流空管子中苯的时间.）

15. 在 350K 下把 $\eta=8.0\times10^{-2}Pas(kgm^{-1}s^{-1})$ 的石油以 6.0km^{3}h^{-1} 的速度抽出通过长为 1000km 的管道. 该管道直径为 1.0m. 把这些石油抽出管道所需的最小功率为多少？

16. 在 20°C 下，$M_N=280000gmol^{-1}$ 的聚苯乙烯溶解于四氢化萘中. 该溶液的聚苯乙烯分数与粘度 η 的关系如下：

g 聚苯乙烯/100cm^3 溶液	0.01	0.025	0.05	0.10	0.25
η/η_0	1.05	1.12	1.25	1.59	2.70

计算聚苯乙烯的极限粘度[η].从 Staudinger 方程估算 20°C 时，同样溶剂中 $\overline{M}_W=500,000$ 0.10 g 聚苯乙烯溶液的相对粘度。

17.25°C β-直链淀粉溶于二甲基亚砜中，方程（30.32）中的常数 $K=3.6\times10^{-4}$，$\alpha=0.58$。从这些数值计算 β-直链淀粉样品的摩尔质量 $\overline{M}$：

$g/100\mathrm{cm}^3$	0.15	0.20	0.30	0.40
η/η_0	1.11	1.14	1.23	1.30

18.从 0°C 到 100°C 水的粘度可用精确度大于 1% 的下式表示

$$\log\frac{\eta_{20}}{\eta_t}=\frac{1.37023[t-20]+8.36\times10^{4}[t-20]^2}{109+t}$$

其中 t 是摄氏温度，η 单位为 $\mathrm{kgm^{-1}s^{-1}}$，$\eta_{20}=0.001002$。用这方程作 $\ln\eta$ 对 T^{-1} 图。说明 $\Delta E^{\ne}_{vis}$ 这项的结果。

数 据 表

表A.1 298.15K[a] 标准态时物质的热力学数据

质 物	ΔH_f°(kJmol^{-1})	S°(JK^{-1}mol^{-1})	ΔG_f°(kJmol^{-1})	C_p°(JK^{-1}mol^{-1})
Ag(c)	0.0	42.7	0.0	25.5
AgBr(c)	−100.4	107.1	−96.9	52.4
AgCl(c)	−127.1	96.2	−109.8	50.8
$AgNO_3$(c)	−124.5	141	−33.6	93.1
Al(c)	0.0	28.3	0.0	24.3
Al_2O_3(c)	−1676	50.9	−1583	79.0
B(c)	0.0	5.86	0.0	12.0
B(g)	570	143	530	20.8
B_2H_6(g)	31.4	233	82.3	56.4
B_2O_3(c)	−1273	54.0	−1194	62.3
BN(c)	−251	14.8	−225	12.4
Ba(c)	0.0	62.8	0.0	—
$BaCl_2$(c)	−859	124	−811	83.5
BaO	−554	70.4	−526	45.3
Be(c)	0.0	9.54	0.0	17.8
Be(g)	320	136	290	20.8
BeO(c)	−610	14.1	−580	25.4
Br_2(l)	0.0	152	0.0	—
Br_2(g)	30.90	245.3	3.08	36.0
C(石墨)	0.0	5.73	0.0	8.64
C(g)	716.7	157.99	671.3	20.8
CO(g)	−110.41	197.91	−137.15	29.1
CO_2(g)	−393.51	213.64	−394.38	37.1
CS_2(l)	89.58	152	65.0	77.0
Ca(c)	0.0	41.4	0.0	26.3
CaF_2(c)	−1220	68.9	−1168	67.0
$CaCl_2$(c)	−796	104.6	−748	72.8
CaO(c)	−635	39.7	−604	43.1
$Ca(OH)_2$(c)	−986	83.4	−898	87.5
CaC_2(c)	−59.0	70.7	−64.3	62.4
$CaCO_3$(c)	−1205	91.7	−1127	81.9
Cl_2(g)	0.0	223	0.0	33.9
Co(c)	0.0	30.0	0.0	24.6
CoO(c)	−239	53.0	−215	52.7
Cr(c)	0.0	23.6	0.0	23.2

a 数据主要[经Pitzer教授和Brewer教授同意]录自G. N. Lewis和M. Randall, *Thermodynamics*, 第二版, K. S. Pitzer和L. Brewer修订, (New York: McGraw Hill Book Company, 1961), 以及O. Kubaschewski和C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 第5版, (Oxford, Pergamon Press, 1979).

表A.[illegible]（续）

物　质	ΔH_f° (kJmol^{-1})	S° (JK^{-1}mol^{-1})	ΔG_f° (kJmol^{-1})	C_p° (JK^{-1}mol^{-1})
Cr_2O_3(c)	−1140	81.2	−1060	104.5
Cu(c)	0.0	33.1	0.0	24.5
Cu_2O(c)	−171	92.4	−141	69.9
CuO(c)	−156	42.6	−128	44.4
CuS(c)	−52.3	66.5	−52.8	47.7
$CuSO_4$(c)	−770	113	−672	101
$CuSO_4\cdot5H_2O$(c)	−2280	305	−1880	281
F_2(g)	0.0	203	0.0	31.5
Fe(c)	0.0	27.3	0.0	25.2
$Fe_{0.947}O$(c)	−266	57.5	−244	35.9
Fe_2O_3(c)	−824	87.4	−742	105
Fe_3O_4(c)	−1119	146	−1016	152
FeS(c)	−100	60.3	−105	54.6
Ge(c)	0.0	31.1	0.0	23.3
GeH_4(g)	90.8	217	113	—
H_2(g)	0.0	130.6	0.0	28.8
H(g)	217.97	114.6	203.27	20.8
HBr(g)	−36.23	198.6	−53.3	29.1
HCl(g)	−92.31	186.8	−95.29	29.1
HF(g)	−271.1	173.7	−273.2	28.5
HI(g)	26.5	206.4	1.87	29.2
HCN(g)	134.7	202	124.2	35.9
HNO_3(l)	−173.2	156	−80.0	110
H_2O(l)	−285.84	69.44	−237.04	75.3
H_2O(g)	−241.83	188.72	−228.59	33.6
H_2O_2(l)	−187.6	109.5	−120.2	—
H_2S(g)	−20.6	206	−33.6	34.0
Hg(l)	0.0	75.9	0.0	27.8
Hg(g)	60.8	174.8	31.9	20.8
HgCl(c)	−132.6	96.2	−105.4	50.9
I_2(c)	0.0	117	0.0	55.0
I_2(g)	62.42	261	19.5	36.9
K(c)	0.0	64.6	0.0	29.2
K(g)	89.2	160	60.8	20.8
KCl(c)	−436.7	82.5	−409	51.5
KI(c)	−328	106.4	−323	52.0
Li(c)	0.0	29.3	0.0	23.6
Li(g)	159	139	126	20.8
LiF(c)	−615	35.6	−586	44.7
LiCl(c)	−408	59.3	−384	50.2
LiH(c)	−90.0	20.1	−67.8	—
Mg(c)	0.0	32.7	0.0	23.9
$MgCl_2$(c)	−641.4	89.5	−592	71.3
$MgSO_4$(c)	−1285	91.6	−1171	98
Mn(c)	0.0	32.0	0.0	26.3
MnO_2(c)	−520	53.1	−465	54.0
N_2(g)	0.0	191.5	0.0	29.1
N(g)	472.7	153.2	455.6	20.8

物　质	ΔH_f°(kJmol^{-1})	S°(JK^{-1}mol^{-1})	ΔG_f°(kJmol^{-1})	C_p°(JK^{-1}mol^{-1})
NH_3(g)	−45.9	192.5	−16.3	35.7
NH_4Cl(c)	−315	94.6	−203	84.1
N_2O(g)	82.05	220	104	38.6
NO(g)	90.8	211	87.0	29.9
NO_2(g)	33	240.5	51.1	37.9
N_2O_3(g)	11.3	346	118.0	—
Na(c)	0.0	51.2	0.0	28.4
Na(g)	106.7	153.6	76.	20.8
Na_2(g)	142	230	104	—
NaCl(c)	−411	72.1	−384	49.7
NaBr(c)	−361	86.8	−349	52.3
NaOH(c)	−427	64.4	−381	80.3
$NaNO_3$(c)	−467	116	−366	93.1
Na_2CO_3(c)	−1130	136	−1050	110.5
Na_2SO_4	−1380	149.5	−1262	128
$Na_2SO_4\cdot10H_2O$(c)	−4320	593	−3640	587
Ni(c)	0.0	29.9	0.0	25.8
NiO(c)	−241	38.1	−213	44.1
NiS(c)	−94.1	52.9	−91.4	46.9
O_2(g)	0.0	205	0.0	29.4
O(g)	249.2	161.0	231.8	20.8
P(c,白)	17.4	41.1	11.9	23.2
P(c,红)	0.0	22.8	0.0	—
P(g)	334	163	292	20.8
PCl_3(g)	−271	312	−257	88.2
PCl_5(g)	−350	364	−285	148
PH_3(g)	+22.8	210	+25.4	46.8
P_2O_5(c)	−1475	114	−1343	123.4
Pb(c)	0.0	65.1	0.0	26.8
PbO(红)	−219.0	66.5	−189.0	54.2
PbO(黄)	−217.3	68.7	−187.8	46.2
PbS(c)	−100.4	91.2	−98.7	49.5
Pu(c)	0.0	55.2	0.0	—
PuO_2(c)	−1060	68.4	−1003	69.8
S(orthorh.)	0.0	31.9	0 0	22.6
S(g)	279	167.7	237	20.8
SF_6(g)	−1220	293	−1116	—
SO_2(g)	−296.8	249	−300	31.8
SO_3(g)	−395.7	256	−370	50.6
Si(c)	0.0	18.8	0.0	19.9
Si(g)	456	168	412	20.8
SiC(c)	−73.2	16.6	70.8	26.3
$SiCl_4$(g)	−663	331	−623	112
SiO_2(石英)	−911	41.5	−857	44.4
Sn(白)	0.0	51.4	0.0	26.3
Sn(灰)	1.97	44.1	4.15	—
$SnCl_4$(g)	−529	259	−458	98.4

物　质	ΔH_f°(kJmol⁻¹)	S°(JK⁻¹mol⁻¹)	ΔG_f°(kJmol⁻¹)	C_p°(JK⁻¹mol⁻¹)
SnO(c)	−286	56.5	−257	44.4
Ti(c)	0.0	30.6	0.0	25.0
TiO_2(金红石)	−940	50.3	−890	55.0
U(c)	0.0	50.3	0.0	27.8
UF_4(c)	−1900	151.7	−1810	[illegible]
UF_6(g)	−2140	378	−2060	129
UO_2(c)	−1080	77.8	−1040	63.7
U_3C_8(c)	−3570	282	−3265	237
Zn(c)	0.0	41.6	0.0	25.1
ZnO(c)	−348	43.6	−318	40.3
ZnS(hex)	−206	57.7	−201	55.7

表A.2　基于 H_0° 的GIBBS自由能

	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$(JK⁻¹mol⁻¹)					$H_{298}^\circ - H_0^\circ$	ΔH_0°
	298 K	500 K	1000K	1500K	2000K	(kJmol⁻¹)	(kJmol⁻¹)
				元　素			
Br_2(g)	212.8	230.1	254.4	269.1	279.6	9.73	45.7
C(g)	136.1	147.3	162.0	170.6	176.6	6.53	711.3
C(石墨)	2.23	4.85	11.6	17.5	22.5	1.05	0
Cl_2	192.2	208.6	231.9	246.2	256.6	9.18	0
F_2	173.1	188.7	214.0	224.8	235.0	8.83	0
H_2	102.2	116.9	137.0	148.9	157.6	8.47	0
I_2(g)	226.7	244.6	269.4	284.3	295.1	10.12	65.5
N_2	162.4	177.5	197.9	210.4	219.6	8.67	0
O_2	176.0	191.1	212.1	225.1	234.7	8.66	0
S(g)	145.4	157.1	172.7	181.7	188.0	6.66	274.8
				各种化合物[a]			
Cl_2O	228.7	250.1	282.8	303.5	318.8	11.7	89.5
HF	144.9	159.8	179.9	191.9	200.6	8.60	−271.1
HCl	157.8	172.8	193.1	205.4	214.3	8.64	−92.1
HBr	169.6	184.6	205.0	217.4	226.5	8.65	−28.6
HI	177.4	192.4	213.0	225.5	234.8	8.66	28.7
H_2O(g)	155.5	172.8	196.7	211.7	223.1	9.91	−238.9
H_2S	172.3	189.7	214.6	230.8	243.1	9.98	−17.7
NH_3	159.0	176.9	203.5	222.1	236.9	10.06	−38.9
NO	179.8	195.6	217.0	230.0	239.5	9.18	90.4
N_2O	187.7	205.4	233.0	251.6	265.9	9.59	85.5
NO_2	205.7	224.0	251.4	269.5	283.0	10.31	35.9
SO_2	212.6	231.7	260.6	279.6	294.0	10.54	−294.3
SO_3	217.4	239.5	276.0	301.1	320.5	11.70	−390.0
				气态碳化合物[a]			
OC	168.4	183.5	204.1	216.6	225.9	8.673	−113.80
CO_2	182.3	199.5	226.4	244.7	258.8	9.364	−393.17

a. 经Pitzer教授和Brewer教授同意，录自G. N. Lewis和M. Randall, *Thermodynamics*, 第二版 K. S. Pitzer and L. Brewer修订 (New York, McGraw Hill Book Co., 1961)

	$-(G^\circ - H^\circ_0)/T$ (JK^{-1}mol^{-1})					$H^\circ_{298} - H^\circ_0$ (kJmol^{-1})	ΔH°_f (kJmol^{-1})
	298K	500K	1000K	1500K	2000K		
气态碳化合物							
COS	198.3	216.7	245.8	265.3	279.9	9.92	−137
CS_2	202.0	221.9	253.2	273.8	289.1	10.07	116.6
CH_4	152.5	170.5	199.4	221.1	238.9	10.03	−66.82
CH_3Cl	199.5	218.8	251.1	275.2	294.9	10.41	−78.03
CH_2Cl_2	230.5	252.8	291.0	314.5	340.3	11.86	−89.0
$CHCl_3$	248.1	275.3	321.1	352.7	377.1	14.18	−98.3
CCl_4	251.9	285.3	340.2	376.7	404.0	17.24	−93.8
$COCl_2$	240.6	265.0	304.6	331.1	351.1	12.87	−217.1
CF_4	218.7	243.7	288.0	319.7	344.3	12.73	−927.9
CH_3OH	201.4	222.3	257.7	—	—	11.43	−190.2
CH_2O	185.1	203.1	230.6	250.2	266.0	10.01	−104.7
HCOOH	212.2	232.6	267.7	293.6	314.4	10.88	−371.4
HCN	170.8	187 7	213.4	230.7	244.0	9.234	136±8
CN	173.5	188.5	209.2	221.8	231.0	8.673	456±12
C_2H_2	167.3	186.2	217.6	239.5	256.6	10.01	227.3
C_2H_4	184.0	203.7	239.1	266.7	289.7	10.52	60.73
C_2H_6	189.4	212.4	255.7	290.6	—	11.95	−69.12
C_2H_5OH	235.0	262.6	314.8	356.1	—	14.2	−217.4
CH_3CHO	221.1	245.5	288.8	—	—	12.84	−155.4
CH_3COOH	236.4	264.6	317.6	357.1	—	13.75	−418.3
CH_3CN	202.9	225.8	265.5	—	—	12.10	94.47
CH_3NC	204.3	228.1	268.7	—	—	12.66	1.56
C_3H_6	221.5	248.2	299.4	340.7	—	13.54	35.4
C_3H_8	220.6	250.2	310.0	359.2	—	14.69	−81.50
$(CH_3)_2CO$	240.2	272.1	331.5	378.8	—	16.27	−201
n-C_4H_{10}	244.9	284.1	362.3	426.6	—	19.44	−99.04
iso-C_4H_{10}	234.6	271.8	348.9	412.7	—	17.89	−106.5
n-C_5H_{12}	270.0	317.7	413.7	492.6	—	23.55	−114.3
iso-C_5H_{12}	269.3	315.0	409.9	488.6	—	22.15	−120.2
neo-C_5H_{12}	235.8	280.5	376.1	455.7	—	21.04	−133.4
C_6H_6	221.5	252.0	320.4	378.4	—	14.23	100.4
cyc-C_6H_{12}	238.8	277.8	371.3	455.2	—	17.73	−83.72

表 A.3 水溶液中物质标准态($a=1$)的热力学性质

溶液中物种	ΔH_f° (kJmol⁻¹)	S° (JK⁻¹mol⁻¹)	ΔG_f° (kJmol⁻¹)	溶液中物种	ΔH_f° (kJmol⁻¹)	S° (JK⁻¹mol⁻¹)	ΔG_f° (kJmol⁻¹)
Ag^+	105.9	73.93	77.11	H_3PO_4	−1290	176.1	−1147
$Ag(NH_3)_2^+$	−111.8	242	−17.4	$H_2PO_4^-$	−1303	89.1	−1135
Al^{3+}	−525	−313	−481	HPO_4^{2-}	−1299	−36.0	−1094
Be^{2+}	−389	−230	−356.5	H_2S	−39.3	122	−27.4
Br^-	−120.9	80.71	−102.8	HS^-	−17.7	61.1	12.6
Ca^{2+}	−543	−55.2	−553	H_2SO_4	−907.5	17.1	−742
CO_2	−412.9	121.3	−386.2	HSO_4^-	−885.8	126.9	−752.9
CO_3^{2-}	−676	−53.1	−528	I^-	−55.94	109.4	−51.67
Cl^-	−167.4	55.2	−131.2	I_2	20.9	—	16.44
ClO_4^-	−131.4	182.0	−8.0	I_3^-	−51.9	174	−51.5
Cu^{2+}	64.4	−98.7	65.0	K^+	−251.2	102.5	−282.3
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	−334	807	−256	Li^+	−278.4	14.2	−293.8
Cr^{3+}	−256	−307.5	−215.5	Mg^{2+}	−462.0	−118	−456.0
$Cr_2O_7^{2-}$	−1461	214	−1257	Mn^{2+}	−218.8	−84	−223.4
CrO_4^{2-}	−894	38.5	−737	MnO_4^-	−518	190	−425
F^-	−329.1	−9.6	−276.5	NH_3	−80.8	110	−26.6
Fe^{2+}	−87.9	−113.4	−84.9	NH_4^+	−132.8	112.8	−79.5
Fe^{3+}	−47.7	−293	−10.6	NO_3^-	−206.6	146	−110.6
H^+	0.0	0.0	0.0	Na^+	−239.7	60.2	−261.9
H_3O^+	−285.9	70.0	−237.2	OH^-	−230.0	−10.54	−157.3
H_3BO_3	−1068	160	−963	PO_4^{3-}	−1284	−218	−1026
$H_2BO_3^-$	−1054	30.5	−910	Pb^{2+}	1.63	21.3	−24.3
HCl	−167.4	55.2	−131.2	S^{2-}	35.8	−26.8	26.88
H_2CO_3	−699	191	−623	SO_3^{2-}	−635	−29	−486
HCO_3^-	−691	95.0	−587	SO_4^{2-}	−907.5	17.1	−742
HNO_3	−206.6	146.4	−110.6	Zn^{2+}	−152.4	−106.5	−147.2

表A.4 DEBYE热容函数$C_V/3R$随$\Theta D/T$变化的值[a]

Θ_D/T	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
0.0	1.0000	0.9995	0.9980	0.9955	0.9920
1.0	0.9517	0.9420	0.9315	0.9203	0.9085
2.0	0.8254	0.8100	0.7943	0.7784	0.7622
3.0	0.6628	0.6461	0.6296	0.6132	0.5968
4.0	0.5031	0.4883	0.4738	0.4595	0.4456
5.0	0.3686	0.3569	0.3455	0.3345	0.3237
6.0	0.2656	0.3569	0.2486	0.2405	0.2326
7.0	0.1909	0.1847	0.1788	0.1730	0.1675
8.0	0.1382	0.1339	0.1297	0.1257	0.1219
9.0	0.1015	0.09847	0.09558	0.09280	0.09011
10.0	0.07582	0.07372	0.07169	0.06973	0.06783
11.0	0.05773	0.05624	0.05479	0.05339	0.05204
12.0	0.04478	0.04370	0.04265	0.04164	0.04066
13.0	0.03535	0.03455	0.03378	0.03303	0.03230
14.0	0.02835	0.02776	0.02718	0.02661	0.02607
15.0	0.02307	0.02262	0.02218	0.02174	0.02132

Θ_D/T	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.0	0.9876	0.9822	0.9759	0.9687	0.9606	0.9517
1.0	0.8960	0.8828	0.8692	0.8550	0.8404	0.8254
2.0	0.7459	0.7294	0.7128	0.6961	0.6794	0.6628
3.0	0.5807	0.5647	0.5490	0.5334	0.5181	0.5031
4.0	0.4320	0.4187	0.4057	0.3930	0.3807	0.3686
5.0	0.3133	0.3031	0.2933	0.2838	0.2745	0.2656
6.0	0.2251	0.2177	0.2107	0.2038	0.1972	0.1909
7.0	0.1622	0.1570	0.1521	0.1473	0.1426	0.1382
8.0	0.1182	0.1146	0.1111	0.1078	0.1046	0.1015
9.0	0.08751	0.08500	0.08259	0.08025	0.07800	0.07582
10.0	0.06600	0.06424	0.06253	0.06087	0.05928	0.05773
11.0	0.05073	0.04946	0.04823	0.04705	0.04590	0.04478
12.0	0.03970	0.03878	0.03788	0.03701	0.03617	0.03535
13.0	0.03160	0.03091	0.03024	0.02959	0.02896	0.02835
14.0	0.02553	0.02501	0.02451	0.02402	0.02354	0.02307
15.0	0.02092	0.02052	0.02013	0.01975	0.01938	0.01902

a 录自 K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry* (Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, Inc., 1953).

元素在基态的电子组态

Z	元素	组态	态	Z	元素	组态	基
1	H	$1s$	$^2S_{1/2}$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	$^1S_0$
2	He	$1s^2$	$^1S_0$	55	Cs	$[Xe]6s$	$^2S_{1/2}$
3	Li	$1s^22s$	$^2S_{1/2}$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	$^1S_0$
4	Be	$1s^22s^2$	$^1S_0$	57	La	$[Xe]5d6s^2$	$^2D_{3/2}$
5	B	$1s^22s^22p$	$^2P_{1/2}$	58	Ce	$[Xe]4f5d6s^2$	$^1G_4$
6	C	$1s^22s^22p^2$	$^3P_0$	59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$	$^4I_{9/2}$
7	N	$1s^22s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$	$^5I_4$
8	O	$1s^22s^22p^4$	$^3P_2$	61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$	$^6H_{5/2}$
9	F	$1s^22s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$^7F_0$
10	Ne	$1s^22s^22p^6$	$^1S_0$	63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$^8S_{7/2}$
11	Na	$[Ne]3s$	$^2S_{1/2}$	64	Gd	$[Xe]4f^75d6s^2$	$^9D_2$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	$^1S_0$	65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$	$^6H_{15/2}$
13	Al	$[Ne]3s^23p$	$^2P_{1/2}$	66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$^5I_8$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	$^3P_0$	67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$^4I_{15/2}$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$	68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$^3H_6$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	$^3P_2$	69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$^2F_{7/2}$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$^1S_0$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	$^1S_0$	71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d6s^2$	$^2D_{3/2}$
19	K	$[Ar]4s$	$^2S_{1/2}$	72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	$^3F_2$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	$^1S_0$	73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	$^4F_{3/2}$
21	Sc	$[Ar]3d4s^2$	$^2D_{3/2}$	74	W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	$^5D_0$
22	Ti	$[Ar]3d^24s^2$	$^3F_2$	75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	$^6S_{5/2}$
23	V	$[Ar]3d^34s^2$	$^4F_{3/2}$	76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	$^5D_4$
24	Cr	$[Ar]3d^54s$	$^7S_3$	77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s$	$^4F_{9/2}$
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$	$^6S_{5/2}$	78	Pt	$[Xe]4f^{14}5d^96s$	$^3D_3$
26	Fe	$[Ar]3d^64s^2$	$^5D_4$	79	Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s$	$S_{1/2}$
27	Co	$[Ar]3d^74s^2$	$^4F_{9/2}$	80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	$^1S_0$
28	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	$^3F_4$	81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p$	$^2P_{1/2}$
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s$	$^2S_{1/2}$	82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$^3P_0$
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$^1S_0$	83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	$^4F_{3/2}$
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p$	$^2P_{1/2}$	84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	$^3P_2$
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$^3P_0$	85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	$_2P_{3/2}$
33	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$^4S_{3/2}$	86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	$^1S_0$
34	Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$^3P^2$	87	Fr	$[Rn]7s$	$^2S_{1/2}$
35	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$^2P_{3/2}$	88	Ra	$[Rn]7s^2$	$^1S_0$
36	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	$^1S_0$	89	Ac	$[Rn]6d7s^2$	$^2D_{3/2}$
37	Rb	$[Kr]5s$	$^2S_{1/2}$	90	Th	$[Rn]6d^27s^2$	$^3F_2$
38	Sr	$[Kr]5s^2$	$^1S_0$	91	Pa	$[Rn]5f^26d7s^2$	$^4K_{11/2}$
39	Y	$[Kr]4d5s^2$	$^2D_{3/2}$	92	U	$[Rn]5f^36d7s^2$	$^5L_6$
40	Zr	$[Kr]4d^25s^2$	$^3F_2$	93	Np	$[Rn]5f^46d7s^2$	$^6L_{11/2}$
41	Nb	$[Kr]4d^45s$	$^6D_{1/2}$	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$	$^7F_0$
42	Mo	$[Kr]4d^55s$	$^7S_3$	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$	$^8S_{7/2}$
43	Tc	$[Kr]4d^55s$	$^6S_{1/2}$	96	Cm	$[Rn]5f^76d7s^2$	$^9D_2$
44	Ru	$[Kr]4d^75s$	$^5F_5$	97	Bk	$[Rn]5f^86d7s^2$ (or $5f^97s^2$)	
45	Rh	$[Kr]4d^85s$	$^4F_{9/2}$	98	Cf	$[Rn]5f^96d7s^2$ (or $5f^{10}7s^2$)	
46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	$^1S_0$	99	Es	$[Rn]5f^{10}6d7s^2$ (or $5f^{11}7s^2$)	
47	Ag	$[Kr]4d^{10}5s$	$^2S_{1/2}$	100	Fm	$[Rn]5f^{11}6d7s^2$ (or $5f^{12}7s^2$)	
48	Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$^1S_{1/2}$	101	Md	$[Rn]5f^{12}6d7s^2$ (or $5f^{13}7s^2$)	
49	In	$[Kr]4d^{10}5s^25p$	$^2P_{1/2}$	102	No	$[Rn]5f^{13}6d7s^2$ (or $5f^{14}7s^2$)	
50	Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$^3P_0$	103	Lw	$[Rn]5f^{14}6d7s^2$	
51	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	$^4D_{1/2}$	104	Ku	$[Rn]5f^{14}6d^27s^2$	
52	Te	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$^3P_2$	105	Ha	$[Rn]5f^{14}6d^37s^2$	
53	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	$^2P_{3/2}$	106		$[Rn]5f^{14}6d^47s^2$	

元 素 周 期 表

活泼金属		过渡金属										非金属					
		3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	3B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
																1 H 1.00797	2 He 4.0026
3 Li 6.939	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.01115	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9964	10 Ne 20.183
11 Na 22.9898	12 Mg 24.312											13 Al 26.9815	14 Si 28.086	15 P 30.9738	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.870	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9044	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Ti 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Ri (257)	105 Ha (260)													

镧系	58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm (147)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.924	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
锕系	90 Th 232.038	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)